12-2

N° d'ordre : 421

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude BOULOUX

Sur quelques nouvelles familles de composés oxygénés du vanadium + V et + IV : Étude chimique et cristallographique.

Soutenue le 11 octobre 1973, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER ..... *Président*

W. FREUNDLICH ..... } *Examinateurs*

A. DESCHANVRES ..... }

M. POUCHARD ..... }

J. GALY ..... }

— 1973 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547309_0013

N° d'ordre : 421

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude BOULOUX

Sur quelques nouvelles familles de composés oxygénés du vanadium + V et + IV : Étude chimique et cristallographique.

Soutenue le 11 octobre 1973, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER ..... *Président*

W. FREUNDLICH ..... } *Examinateurs*

A. DESCHANVRES ..... }

M. POUCHARD ..... }

J. GALY ..... }

— 1973 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A Monsieur le Professeur HAGENMULLER

Hommage de ma profonde reconnaissance

A la mémoire de ma mère

A mon père

A ma femme

A ma fille

Témoignage d'affection

A Jean GALY

Témoignage de ma sincère amitié.

SUR QUELQUES NOUVELLES FAMILLES DE COMPOSES OXYGENES DU VANADIUM +V ET +IV : ETUDE CHIMIQUE ET CRISTALLOGRAPHIQUE

Ce travail a été réalisé au Service de Chimie Minérale Structurale associé au C. N. R. S. que dirige Monsieur le Professeur HAGENMULLER.

Nous exprimons notre gratitude à notre Maître pour l'accueil qu'il nous a réservé et les conseils qu'il nous a prodigués.

Monsieur le Professeur DESCHANVRES de l'Université de Caen, Monsieur FREUNDLICH, Directeur de recherches au C. N. R. S. et Monsieur le Professeur POUCHARD de l'Université de Bordeaux I ont bien voulu nous faire l'honneur de juger ce travail. Qu'ils veuillent bien accepter l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur Jean GALY, Maître de recherches au C. N. R. S. qui a dirigé nos recherches et nous a fait profiter de sa grande compétence.

Nous remercions très vivement tous les membres de notre groupe pour l'esprit de camaraderie qu'ils ont su y faire régner.

Enfin nos remerciements s'adressent à tout le laboratoire, et plus particulièrement à Messieurs SAUX et TRUT pour le précieux concours qu'ils ont apporté à la réalisation technique de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - Méthodes de préparation..... 4
1) Produits de départ..... 4
2) Modes de préparation..... 5

II - Méthodes d'analyse..... 6
1) Analyse radiocristallographique..... 6
2) Mesures des densités..... 6
3) Analyse thermique différentielle..... 6

CHAPITRE II - LES SYSTEMES BINAIRES MO-V_2O_5 (M =Cd, Ca, Sr, Ba)

I - Travaux antérieurs..... 9
1) Le système CdO-V_2O_5..... 9
2) Le système CaO-V_2O_5..... 10
3) Le système SrO-V_2O_5..... 10
4) Le système BaO-V_2O_5..... 11

II - Résultats expérimentaux..... 12
1) Le système CdO-V_2O_5..... 12
a) La phase $CdV_2O_6\alpha$ 12
b) La phase $CdV_2O_6\beta$ 13
2) Le système CaO-V_2O_5..... 14
a) La phase CaV_2O_6..... 14
b) La phase $Ca_2V_2O_7$..... 15
c) La phase $Ca_7V_4O_{17}$..... 15

3) Le système $SrO-V_2O_5$ 17
a) La phase SrV_2O_6 17
b) La phase $Sr_2V_2O_7$ 18

4) Le système $BaO-V_2O_5$ 18

III - Structures cristallines des phases CaV_2O_6, $CdV_2O_6\alpha$ et $CdV_2O_6\beta$ 19
1) Structure cristalline de CaV_2O_6 19
a) Détermination de la structure 19
b) Description de la structure 20

2) Isotypie des phases $CdV_2O_6\alpha$ et CaV_2O_6 21
a) La solution solide $Ca_xCd_{1-x}V_2O_6$ 21
b) Structure cristalline de $CdV_2O_6\alpha$ 22

3) Structure cristalline de $CdV_2O_6\beta$ 23
a) Rappels sur la structure brannérite 23
b) Détermination de la structure 24
c) Description de la structure 24

4) La transformation allotropique $CdV_2O_6\alpha \rightleftharpoons CdV_2O_6\beta$ 25

5) Remarques sur l'environnement du vanadium+V dans les métavanadates MV_2O_6 27

CHAPITRE III - LES SYSTEMES BINAIRES $MO-VO_2$ (M = Cd, Ca, Sr, Ba)

I - Travaux antérieurs 30

II - Résultats expérimentaux 32
1) Le système $CdO-VO_2$ 32
a) Les phases $CdVO_3\alpha$ et β 32
b) La phase CdV_3O_7 33
c) Décomposition thermique des phases $CdVO_3\alpha$ et CdV_3O_7 34

2) Le système $CaO-VO_2$ 34
a) La phase $CaVO_3$ 34
b) La phase CaV_2O_5 35
c) La phase CaV_3O_7 38
d) La phase CaV_4O_9 39
3) Le système $SrO-VO_2$ 40
a) La phase SrV_3O_7 40
b) La phase SrV_5O_{11} 41
4) Le système $BaO-VO_2$ 42
III - Etude structurale des phases MV_3O_7 (M = Cd, Ca, Sr) 43
1) Structure cristalline de la phase CaV_3O_7 43
a) Détermination de la structure 43
b) Affinement de la structure 44
c) Description de la structure 45
2) Discussion sur les hypovanadates MV_3O_7 46
IV - Structure cristalline de la phase CaV_4O_9 48
a) Détermination de la structure 48
b) Affinement de la structure 49
c) Description de la structure 50
V - Coordinence du vanadium +IV dans les hypovanadates :
La série CaV_nO_{2n+1} 51
1) Coordinence du vanadium +IV dans les hypovanadates 51
2) La série CaV_nO_{2n+1} : Relations structurales 52
a) Principes de base 52
b) Relations structurales 53

CHAPITRE IV - ETUDE COMPARATIVE DES SYSTEMES TERNAIRES

$MO-V_2O_5-VO_2$ (M = Cd, Ca, Sr, Ba)

I - Travaux antérieurs..... 56

II - Représentation graphique..... 57

III - Les systèmes $M_xV_2O_5$ (M = Cd, Ca, Sr, Ba) : Résultats expérimentaux..... 57

1) Le système $Cd_xV_2O_5$..... 58

2) Le système $Ca_xV_2O_5$..... 58

3) Le système $Sr_xV_2O_5$..... 58

4) Le système $Ba_xV_2O_5$..... 59

IV - Nature et données radiocristallographiques relatives aux phases mises en évidence dans les systèmes ternaires $MO-V_2O_5-VO_2$ (M = Cd, Ca, Sr, Ba)..... 59

1) Les phases $M_xV_2O_5\alpha$ 59

2) Les phases $M_xV_2O_5\beta$ 60

3) La phase $Sr_{0,50}V_2O_5\delta$ 62

4) La phase $Sr_2V_3O_9$..... 64

5) La phase $Ba_{1-y}(V_3O_8)_2$..... 65

6) La phase $Ba_{0,40}V_7O_{16}$..... 67

7) La phase $Ba_2V_3O_9$..... 68

8) La phase Ba_xVO_2..... 69

CONCLUSIONS

La chimie du vanadium est relativement complexe, mais d'une extraordinaire richesse. Les phases dérivées du dioxyde VO_2 et du sesquioxyde V_2O_3 par exemple connaissent à l'heure actuelle sur le plan de la physique du solide des développements importants en raison de la nature de leurs transformations allotropiques.

L'oxyde V_2O_5 forme de nombreuses combinaisons, en particulier avec des oxydes basiques. Les vanadates obtenus qui sont de plus en plus utilisés comme produits de départ pour la synthèse de nouveaux matériaux, sont relativement mal connus.

Contrairement aux vanadates, les hypovanadates sont peu nombreux. Ce phénomène pouvait être attribué à la faible stabilité de VO_2 en présence de certains oxydes ; W. RUDORFF, G. WALTER et H. BECKER avaient par exemple observé qu'en présence d'oxyde de lithium, l'oxyde VO_2 se dismutait en vanadate et en V_2O_3 (1). Quelques composés du vanadium +IV étaient cependant connus ; citons Na_2VO_3 (2), $Na_2V_2O_5$ (2), $K_2V_3O_7$ (3), $MgVO_3$ (2), $CaVO_3$ (1, 4) et des phases de type spinelle comme Mg_2VO_4 (2), Zn_2VO_4 (5) ou Co_2VO_4 (6).

La synthèse et l'étude structurale de vanadates et d'hypovanadates pouvaient être intéressantes dans la mesure où elles permettraient un développement de la cristallochimie comparée des composés oxygénés du vanadium + V et + IV. Nous avons choisi dans ce but d'étudier les systèmes binaires $MO-V_2O_5$ et $MO-VO_2$ où M était le cadmium, le calcium, le strontium et le baryum.

Partant des phases obtenues, nous avons tenté de préparer des composés ternaires de type "bronzes oxygénés de vanadium" dans les systèmes $MO-V_2O_5-VO_2$ (M = Cd, Ca, Sr, Ba).

Les bronzes oxygénés sont des composés non stoechiométriques caractérisés en première approximation par l'insertion d'ions M^{n+} dans un réseau oxygéné de composition $(TOy)_n$. Les ions M^{n+} n'occupent en général qu'une partie des sites disponibles dans le réseau oxygéné. La neutralité électrique du réseau implique que l'élément de transition T se trouve, du moins formellement, à deux degrés d'oxydation différents.

Depuis les travaux de A. D. WADSLEY qui détermina les structures cristallines de $Na_{0,33}V_2O_5$ β (7) et de $Li_{1,50}V_3O_8$ (8), de nombreuses familles de bronzes oxygénés ont été étudiées par P. HAGENMULLER et ses collaborateurs aussi bien sur le plan de la cristallochimie que des propriétés physiques. L'élément M inséré pouvait être monovalent (lithium, sodium, potassium, cuivre, argent), divalent (magnésium, zinc, cobalt, nickel, plomb) ou trivalent (aluminium, chrome, fer) (9 à 27).

Les propriétés des diverses phases obtenues dépendaient essentiellement de la nature de l'élément M, du taux d'insertion x et de la température.

La substitution du vanadium par le molybdène ou le tungstène ou de l'oxygène par le fluor dans les bronzes oxygénés de vanadium a permis plus récemment de mettre en évidence de véritables aires d'existence (28 à 32).

Nous étudierons donc successivement

les vanadates

les hypovanadates

les composés de degré d'oxydation intermédiaire entre +V et +IV.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - METHODES DE PREPARATION

1) Produits de départ

L'anhydride vanadique V_2O_5 est un produit commercial qui est desséché par traitement à 400°C sous oxygène avant utilisation.

Le sesquioxyde de vanadium V_2O_3 est préparé par réduction de V_2O_5 à 800°C sous courant d'hydrogène :

$$V_2O_5 + 2H_2 \longrightarrow V_2O_3 + 2H_2O\uparrow$$

Cet oxyde est conservé sous vide car il fixe rapidement l'oxygène de l'air.

Le dioxyde de vanadium VO_2 s'obtient à 800°C sous courant d'azote R par interaction de quantités stoechiométriques de V_2O_5 et de V_2O_3.

Les carbonates $CaCO_3$, $SrCO_3$ et $BaCO_3$ sont des produits commerciaux séchés à 300°C.

Les oxydes CaO, SrO et BaO sont obtenus par calcination des carbonates :

- à 900°C pour le calcium ;
- à 1000°C sous vide pour le strontium ;
- à 1000°C sous vide pour le baryum en présence d'une quantité stoechiométrique de carbone suivant la réaction :

$$BaCO_3 + C \longrightarrow BaO + 2CO\uparrow$$

L'oxyde de cadmium CdO utilisé est un produit commercial traité préalablement sous oxygène à 500°C pour éliminer les traces d'hydroxyde $Cd(OH)_2$ qu'il contient.

Le cadmium métallique, vendu sous forme de barreaux, est transformé en fins copeaux afin d'augmenter sa réactivité.

2) Modes de préparation

Les vanadates correspondent au degré d'oxydation +V du vanadium. Ils ont été préparés en nacelle d'or par action de l'anhydride vanadique V_2O_5 sur le carbonate ou l'oxyde correspondant sous courant d'oxygène.

Chaque fois que le vanadium se trouvait engagé au moins partiellement aux degrés d'oxydation +III ou +IV, les réactions ont été effectuées en tube scellé de vycor sous vide pour éviter tout risque d'oxydation. Dans certains cas il s'est révélé indispensable de protéger le tube de vycor par une mince feuille d'or ou de platine. Les hypovanadates, dans lesquels le vanadium est exclusivement au degré d'oxydation +IV, ont ainsi été préparés par interaction des oxydes correspondants et de VO_2.

Une méthode commode de préparation des phases $M_xV_2O_5$ consiste à faire réagir le métal M sur l'oxyde V_2O_5 :

$$x\,M + V_2O_5 \longrightarrow M_xV_2O_5$$

Les bronzes de cadmium $Cd_xV_2O_5$ ont été préparés ainsi par action directe du cadmium métallique sur V_2O_5.

En raison de la difficulté de manipuler à l'air le calcium, le strontium, le baryum et leurs oxydes, les bronzes $M_xV_2O_5$ (M = Ca, Sr et Ba) ont été synthétisés en revanche par action d'un vanadate, MV_2O_6 ou $M_2V_2O_7$, sur un mélange de V_2O_5 et des oxydes VO_2 ou V_2O_3 suivant les schémas réactionnels :

$$\frac{x}{y}\,M_yV_{2-2y}O_{5-4y} + (1-\frac{x}{y})\,V_2O_5 + 2x\,VO_2 \longrightarrow M_xV_2O_5$$

$$\frac{x}{y}\,M_yV_{2-2y}O_{5-4y} + (1+\frac{x}{2}-\frac{x}{y})\,V_2O_5 + \frac{x}{2}\,V_2O_3 \longrightarrow M_xV_2O_5$$

avec $y = \frac{1}{2}$ pour les métavanadates MV_2O_6 et $y = \frac{2}{3}$ pour les pyrovanadates $M_2V_2O_7$. Cette méthode a d'ailleurs été étendue à la synthèse de toute phase intérieure aux diagrammes ternaires $MO-V_2O_5-VO_2$ (M =Ca, Sr, Ba).

Avant traitement thermique, les poudres étaient finement broyées afin d'obtenir un mélange homogène. Les échantillons ont été soumis après réaction et éventuellement recuit à une trempe brutale, soit à l'air soit dans l'eau.

II - METHODES D'ANALYSE

1) Analyse radiocristallographique

L'identification des diverses phases obtenues a été effectuée par analyse radiocristallographique. Les diffractogrammes ont été obtenus à l'aide d'un spectrogoniomètre Philipps utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode de cuivre.

Pour déterminer avec précision les distances réticulaires, les échantillons ont été mélangés avec du germanium ou du silicium très purs.

2) Mesures de densité

Les mesures de densité ont été effectuées soit par pycnométrie soit par la méthode de la poussée hydrostatique mise au point au laboratoire par L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER (33). Le liquide utilisé était l'orthophtalate de diéthyle.

3) Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle est une méthode pratique pour déterminer les températures de fusion ou de transformation allotropique. Elle permet également de détecter de très faibles quantités d'oxyde VO_2.

En effet l'oxyde VO_2 présente à 68°C un pic endothermique correspondant à une transformation semi conducteur-métal.

CHAPITRE II

LES SYSTEMES BINAIRES $MO-V_2O_5$

(M = Cd, Ca, Sr, Ba)

I - TRAVAUX ANTERIEURS

1) Le système $CdO-V_2O_5$

De nombreuses études ont été effectuées sur les vanadates de cadmium en solution aqueuse (34, 35). Mais récemment encore aucun travail n'avait pratiquement été entrepris par voie sèche. Seul H. von SCHWARZ avait préparé et étudié le pyrovanadate $Cd_2V_2O_7$ (36) dont P. K. L. AU et C. CALVO ont montré par la suite qu'il était isotype de la thortvéitite $Sc_2Si_2O_7$ (37). $Cd_2V_2O_7$ cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres a = 7,088 Å, b = 9,091 Å, c = 4,963 Å, et β = 103°21' ; le groupe spatial est C 2/m.

Pendant que s'effectuait ce travail, J. ANGENAULT entreprenait par analyse thermique et réaction à l'état solide une étude du système $CdO-V_2O_5$ (38, 39). Le diagramme d'équilibre liquide-solide laissait apparaître l'existence de trois phases solides :

- le métavanadate CdV_2O_6, également préparé à 650°C à partir des oxydes V_2O_5 et CdO.
- le pyrovanadate $Cd_2V_2O_7$, dont les données cristallographiques sont en accord avec celles des auteurs précédents.
- le vanadate de formule $Cd_4V_2O_9$ qui existerait sous trois formes allotropiques α, β et γ. La variété basse température α était obtenue par chauffage à 700°C pendant 24 heures du mélange $4\,CdO + V_2O_5$. La variété β a été isolée par trempe à 930°C d'un mélange identique et la variété γ par trempe du mélange fondu. Le passage d'une variété à l'autre était indétectable par analyse thermique différentielle.

J. ANGENAULT a préparé d'autre part une seconde variété de CdV_2O_6 par précipitation en solution aqueuse, addition de sulfate ou de nitrate de cadmium à du métavanadate de sodium.

2) Le système $CaO-V_2O_5$

A. H. MOROZOV a déterminé le diagramme d'équilibre liquide-solide du système $CaO-V_2O_5$ (40). Cet auteur mettait en évidence trois phases : le métavanadate CaV_2O_6, le pyrovanadate $Ca_2V_2O_7$ et l'orthovanadate $Ca_3(VO_4)_2$.

Aucune donnée cristallographique n'était connue pour CaV_2O_6 et $Ca_2V_2O_7$.

L'orthovanadate $Ca_3(VO_4)_2$ a été préparé pour la première fois par G. TAMMAN (41). L. BRIXNER, P. FLOURNOY et K. BABCOCK en ont précisé les caractères cristallographiques (42). Les paramètres de la maille monoclinique sont : a = 8,35 Å, b = 10,77 Å, c = 7,00 Å et $\beta = 95°$. Le groupe spatial est C2/c, mais la structure n'est pas connue.

H. BAUER et W. BALZ ont préparé plus récemment un vanadate de formule $Ca_4V_2O_9$ par action de $CaCO_3$ sur V_2O_5 à une température supérieure à 1250°C (43). $Ca_4V_2O_9$, isotype des phosphate et arséniate correspondants $Ca_4P_2O_9$ et $Ca_4As_2O_9$, cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres a = 7,12 Å, b = 9,86 Å et c = 12,30 Å ; le groupe spatial est P2221.

3) Le système $SrO-V_2O_5$

La détermination du diagramme d'équilibre liquide-solide du système $SrO-V_2O_5$ a permis à A. A. FOTIEV et V. A. MAKAROV de mettre en évidence quatre vanadates de strontium : le métavanadate SrV_2O_6, le pyrovanadate $Sr_2V_2O_7$, l'orthovanadate $Sr_3(VO_4)_2$ et un vanadate de formule $Sr_{16}V_{18}O_{61}$ (44). Les spectres de diffraction X de ces composés sont donnés, mais les caractères cristallographiques n'ont pas été précisés.

Le pyrovanadate $Sr_2V_2O_7$ pourrait exister sous deux formes allotropiques. J.A. BAGLIO et J.N. DANN ont déterminé en effet la structure cristalline de $Sr_2V_2O_7$ β , isotype du phosphate de calcium $Ca_2P_2O_7\beta$, qui serait la variété basse température du pyrovanadate (45). Selon ces mêmes auteurs la phase signalée par A.A. FOTIEV et V.A. MAKAROV serait une variété haute température de la précédente, de structure inconnue.

L'orthovanadate $Sr_3(VO_4)_2$ étudié par A. DURIF est isotype de l'orthophosphate de strontium $Sr_3(PO_4)_2$ (46). La symétrie est rhomboédrique (groupe spatial $R\bar{3}m$) avec les paramètres a = 7,458 Å et α = 44°17'.

4) Le système $BaO-V_2O_5$

R. KOHLMULLER et J. PERRAUD avaient obtenu, lors de réactions par voie sèche, le métavanadate BaV_2O_6, le pyrovanadate $Ba_2V_2O_7$ et l'orthovanadate $Ba_3(VO_4)_2$. Ces auteurs isolaient aussi à partir de solutions aqueuses une autre variété allotropique du pyrovanadate (47).

Le diagramme d'équilibre liquide-solide du système $BaO-V_2O_5$ fut étudié par la suite par A.A. FOTIEV, V.V. MAKAROV, V.L. VOLKOV et L.L. SURAT (48). Ils mettaient en évidence deux autres vanadates : $Ba_3V_4O_{13}$ et un vanadate déficitaire en oxygène de composition BaV_8O_{21-x}. Ces auteurs donnaient les spectres de diffraction X de tous les vanadates de baryum, mais ne confirmaient pas cependant l'existence de deux variétés allotropiques pour le pyrovanadate $Ba_2V_2O_7$.

L'étude d'un monocristal de BaV_2O_6 a permis à W. FREUNDLICH, A. ERB, M. QUARTON et J. PERRAUD de déterminer la symétrie et les paramètres de la maille (49). BaV_2O_6 cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres : a = 8,484 Å, b = 12,605 Å et c = 7,908 Å.

A. DURIF a montré d'autre part que l'orthovanadate $Ba_3(VO_4)_2$ était isotype de son homologue du strontium (46). Les paramètres sont : a = 7,859 Å et α = 43°10'.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) Le système $CdO-V_2O_5$

Nous nous sommes limités à l'étude des deux variétés allotropiques du métavanadate, $CdV_2O_6\ \alpha$ de basse température et $CdV_2O_6\ \beta$ de haute température mises en évidence par J. ANGENAULT (50).

a) La phase $CdV_2O_6\ \alpha$

La variété α est celle obtenue par J. ANGENAULT à partir de solutions aqueuses. Nous l'isolons par synthèse des oxydes binaires après deux traitements thermiques de 24 heures à 580°C entrecoupés d'un broyage. C'est une poudre de couleur jaune clair.

Le spectre de diffraction X présente de grandes analogies avec celui du métavanadate de calcium CaV_2O_6 que nous étudierons plus loin. Nous l'avons indexé par isotypie avec CaV_2O_6 dans le système monoclinique avec les paramètres :

$a = 9,794 \pm 0,008$ Å

$b = 3,616 \pm 0,006$ Å

$c = 7,018 \pm 0,008$ Å

$\beta = 103,77° \pm 0,20°$

La densité expérimentale ($d_{obs.} = 4,28 \pm 0,03$) implique deux motifs CdV_2O_6 par maille ; elle est en bon accord avec la densité calculée ($d_x = 4,27$).

Les groupes spatiaux compatibles avec la règle d'existence

h k l : h + k = 2n

sont C_2, Cm ou C2/m.

Les distances réticulaires figurent au tableau I avec leurs indexations.

b) La phase CdV_2O_6 β

C'est celle obtenue par J. ANGENAULT par synthèse des oxydes.

En chauffant CdV_2O_6 α sous courant d'oxygène pendant 6 heures environ à 750°C, nous obtenons une variété haute température β que nous isolons par trempe à l'air. CdV_2O_6 β est une poudre de couleur brune.

La transformation allotropique $\alpha \rightleftharpoons \beta$ est réversible. Si celle-ci est aisée dans le sens $\alpha \longrightarrow \beta$ (6 heures à 750°C), elle exige trois jours de recuit à 550°C dans le sens $\beta \longrightarrow \alpha$. L'analyse thermique différentielle a permis de mettre en évidence la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ qui est caractérisée par un pic endothermique au voisinage de 670°C. La transformation $\beta \longrightarrow \alpha$, trop lente, n'a pu être observée. Ce phénomène explique d'ailleurs pourquoi il a été possible de préparer des monocristaux de la variété haute température β par refroidissement lent.

Par fusion à 800°C du métavanadate CdV_2O_6 β suivie d'un refroidissement lent nous avons pu obtenir des cristaux de la variété β. Un monocristal ayant la forme d'une aiguille a été isolé.

L'examen des diagrammes de Laüe montre que CdV_2O_6 β cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres de la maille élémentaire déterminés sur des diagrammes de Bragg et de Weissenberg, puis affinés par indexation du spectre de poudre, sont :

TABLEAU I

CdV_2O_6 α				CdV_2O_6 β			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 1	6,81	6,81	28	0 0 1	6,45	6,45	8
2 0 0	4,76	4,75	2	2 0 $\bar{1}$	4,46	4,46	65
2 0 $\bar{1}$	4,43	4,43	100	2 0 0	4,34	4,34	6
2 0 1	3,522	3,526	95	1 1 0	3,299	3,300	60
1 1 0	3,385	3,380	40	2 0 $\bar{2}$	3,236	3,233	75
2 0 $\bar{2}$	3,150	3,147	78	2 0 1	3,099	3,101	100
1 1 1	2,934	2,931	60	1 1 1	2,779	2,781	40
1 1 $\bar{2}$	2,505	2,508	15	1 1 $\bar{2}$	2,490	2,490	10
2 0 2		2,503		3 1 $\bar{1}$	2,343	2,345	40
4 0 0	2,377	2,378	54	2 0 $\bar{3}$	2,304	2,306	8
0 0 3	2,276	2,272	25	3 1 0	2,247	2,247	14
2 0 $\bar{3}$		2,271		4 0 0	2,167	2,170	16
4 0 $\bar{2}$	2,217	2,213	2	3 1 $\bar{2}$		2,163	
3 1 $\bar{2}$	2,139	2,140	6	0 0 3	2,149	2,149	8
3 1 1	2,135	2,135	12	3 1 1	1,952	1,952	14
1 1 $\bar{3}$	1,969	1,964	17	4 0 $\bar{3}$	1,933	1,932	24
2 0 3	1,885	1,883	16	1 1 $\bar{3}$		1,931	
4 0 3		1,881		0 2 0	1,785	1,784	18
0 2 0	1,808	1,808	30	2 0 $\bar{4}$	1,740	1,739	14
3 1 2		1,807		1 1 3	1,693	1,694	7
4 0 2	1,764	1,763	3	2 0 3		1,690	
0 2 1	1,745	1,747	7	5 1 $\bar{2}$	1,634	1,638	7
2 0 $\bar{4}$		1,741		3 1 2		1,634	
0 0 4	1,702	1,704	5	2 2 $\bar{2}$	1,562	1,562	16
5 1 0	1,684	1,684	6	5 1 0	1,559	1,561	16
2 2 $\bar{1}$	1,673	1,674	5	0 2 2			
5 1 $\bar{2}$	1,655	1,654	9	4 0 2	1,547	1,550	12
6 0 $\bar{1}$	1,633	1,632	4	2 2 1		1,546	
2 2 1	1,609	1,610	5	6 0 $\bar{1}$	1,540	1,540	8
6 0 $\bar{2}$	1,591	1,589	9	3 1 $\bar{4}$		1,539	
5 1 1	1,561	1,560	8	5 1 $\bar{3}$	1,533	1,533	10
3 1 3	1,516	1,515	2	6 0 0	1,446	1,447	9
5 1 $\bar{3}$		1,514		4 2 0	1,378	1,378	4
2 0 4	1,497	1,495	4	5 1 $\bar{4}$		1,377	
4 0 3	1,477	1,477	< 2	1 1 4	1,374	1,373	5
6 0 $\bar{3}$	1,474	1,475	4	0 2 3			
1 1 4		1,472		4 0 3	1,298	1,302	4
6 0 1	1,469	1,469	< 2	1 1 $\bar{5}$	1,264	1,264	5
2 2 2		1,466		7 1 $\bar{2}$	1,253	1,253	3
				5 1 2		1,249	

$a = 9,359 \pm 0,008$ Å
$b = 3,568 \pm 0,005$ Å
$c = 6,980 \pm 0,006$ Å
$\beta = 112,00° \pm 0,15°$

Les diagrammes de Weissenberg révèlent une seule règle d'existence : (h k 1) h + k = 2n. Cette condition correspond aux groupes spatiaux C2, Cm ou C 2/m.

La densité expérimentale($d_{obs.} = 4,66 \pm 0,04$) implique 2 motifs CdV_2O_6 par maille ($d_x = 4,77$).

L'indexation du spectre de poudre de CdV_2O_6 β est comparée au tableau I à celle de CdV_2O_6 α .

Remarque :

Les structures cristallines des deux variétés allotropiques du métavanadate de cadmium seront déterminées dans la suite de ce travail.

2) Le système $CaO-V_2O_5$

Nous avons confirmé l'existence des phases CaV_2O_6 et $Ca_2V_2O_7$ et mis en évidence un nouveau vanadate de calcium de formule $Ca_7V_4O_{17}$.

a) La phase CaV_2O_6

Nous l'avons préparée à 730°C par action du carbonate de calcium sur l'oxyde V_2O_5.

Par fusion à 800°C suivie d'un refroidissement lent nous avons pu isoler une aiguille de couleur jaune.

Un diagramme de cristal tournant effectué selon l'axe de crois-

sance Oy a permis de déterminer le paramètre b. L'étude des clichés de Weissenberg des strates (h 0 l) à (h 2 l) montre que CaV_2O_6 cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres, affinés par indexation du spectre de poudre, sont :

$a = 10,060 \pm 0,004$ Å
$b = 3,673 \pm 0,002$ Å
$c = 7,038 \pm 0,004$ Å
$\beta = 104,80 \pm 0,10°$

L'absence systématique de réflexions h k l lorsque $h + k \neq 2n$ nous fait retenir les groupes spatiaux C2, Cm ou C2/m.

La densité expérimentale mesurée par pycnométrie dans l'orthophtalate de diéthyle ($d_{obs.} = 3,20 \pm 0,03$) impose 2 motifs CaV_2O_6 par maille ($d_x = 3,15$).

Les distances réticulaires de CaV_2O_6 sont données au tableau II avec leurs indexations.

b) La phase $Ca_2V_2O_7$

$Ca_2V_2O_7$ est préparé à 900°C par action du carbonate de calcium sur V_2O_5.

Son spectre de diffraction X est donné au tableau III.

Cette phase comporte un point de fusion non congruente vers 1015°C (40). Faute de monocristaux nous n'avons pu en préciser les données cristallographiques.

c) La phase $Ca_7V_4O_{17}$

L'interaction sous courant d'oxygène entre 900°C et 1100°C des

TABLEAU II

CaV_2O_6

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 1	6,80	6,80	5	4 0 2	1,774	1,775	2
2 0 0	4,86	4,86	66	0 2 1		1,773	
2 0 $\bar{1}$	4,54	4,54	62	2 0 $\bar{4}$	1,751	1,751	4
2 0 1	3,55	3,55	100	5 1 0	1,718	1,719	6
1 1 0	3,44	3,44	24	2 2 0		1,718	
0 0 2	3,401	3,402	7	0 0 4	1,696	1,701	9
2 0 $\bar{2}$	3,197	3,197	70	5 1 $\bar{2}$		1,696	
1 1 1	2,961	2,962	76	6 0 $\bar{2}$	1,634	1,634	10
1 1 $\bar{2}$	2,531	2,535	4	2 2 $\bar{2}$	1,592	1,592	6
2 0 2	2,502	2,503	4	5 1 $\bar{3}$	1,549	1,549	4
4 0 $\bar{1}$		2,501		3 1 $\bar{4}$	1,539	1,539	3
3 1 $\bar{1}$	2,440	2,442	26	6 0 $\bar{3}$	1,514	1,514	$\ll 2$
4 0 0	2,434	2,431	35	6 0 1	1,492	1,493	4
3 1 0		2,430		2 0 4		1,491	
4 0 $\bar{2}$	2,268	2,272	33	2 2 2	1,479	1,481	$\ll 2$
0 0 3		2,268		4 0 3		1,481	
3 1 1	2,161	2,161	3	4 2 $\bar{1}$		1,480	
1 1 $\bar{3}$	1,976	1,977	21	1 1 4	1,472	1,473	6
4 0 $\bar{3}$	1,921	1,921	14	2 2 $\bar{3}$	1,428	1,433	2
2 0 3	1,878	1,880	6	4 2 $\bar{2}$		1,428	
0 2 0	1,836	1,836	24	0 2 3		1,427	
3 1 2	1,819	1,820	15	5 1 2	1,411	1,411	2
1 1 3		1,819		5 1 $\bar{4}$	1,374	1,374	2

TABLEAU III

$Ca_2V_2O_7$		$Ca_7V_4O_{17}$	
$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o
6,89	5	8,49	8
6,31	6	5,40	6
4,66	5	4,89	6
4,61	11	4,230	5
4,31	4	4,008	20
3,480	19	3,617	5
3,309	8	3,501	40
3,202	27	3,429	10
3,148	44	3,236	4
3,103	63	3,196	12
3,037	10	2.909	100
2,977	100	2,845	45
2,941	5	2,820	60
2,882	35	2,697	24
2,866	32	2,614	6
2,827	22	2,360	3
2,539	3	2,346	14
2,434	7	2,307	6
2,364	10	2,225	10
2,323	4	2,002	30
2,293	4	1,948	5
2,272	7	1,941	5
2,238	12	1,884	28
2,161	12	1,869	12
2,104	3	1,845	8
2,075	3	1,809	8
1,983	13	1,750	14
1,954	4	1,697	12
1,938	5	1,654	5
1,927	9	1,597	4
1,893	5	1,584	4
1,879	6	1,557	6
1,805	10	1,535	3
1,794	6	1,522	11
1,766	9	1,491	5
1,762	23	1,487	10
1,743	5	1,483	10
1,685	7		
1,675	4		
1,665	4		
1,661	4		
1,655	11		

oxydes CaO et V_2O_5, dans un rapport molaire $CaO/V_2O_5 = 7/2$, permet de mettre en évidence une nouvelle phase. Sa formule s'écrit $Ca_7V_4O_{17}$.

Le spectre de diffraction X est donné au tableau III.

Au dessus de 1100°C $Ca_7V_4O_{17}$ n'est plus stable et se décompose suivant la réaction :

$$Ca_7V_4O_{17} \longrightarrow CaO + 2\ Ca_3(VO_4)_2$$

avec une légère perte d'oxygène.

Dans le système binaire $Ca_3(VO_4)_2$-CaO nous observons à 1000°C les domaines biphasés suivants :

$$CaO/V_2O_5 \geqslant 7/2 \ : \ CaO + Ca_7V_4O_{17}$$

$$\frac{7}{2} \geqslant CaO/V_2O_5 \geqslant 3 \ : \ Ca_7V_4O_{17} + Ca_3(VO_4)_2$$

L'action du carbonate de calcium sur V_2O_5 dans le rapport $CaCO_3/V_2O_5 = 7/2$ conduit toujours, dans nos conditions opératoires, au mélange $CaO + Ca_3(VO_4)_2$. L'oxyde CaO formé au sein du mélange réactionnel $CaCO_3 + V_2O_5$ est plus réactif que l'oxyde CaO préparé par calcination du carbonate à 900°C ; cette réactivité plus importante semble favoriser la formation du vanadate le plus stable, c'est à dire de l'orthovanadate (t_F = 1380°C), au détriment de $Ca_7V_4O_{17}$ qui serait donc métastable par rapport au système $CaO + Ca_3(VO_4)_2$.

L'existence de $Ca_7V_4O_{17}$ n'est pas incompatible avec celle du vanadate $Ca_4V_2O_9$ (43), puisque ce dernier est préparé à 1250°C, température à laquelle $Ca_7V_4O_{17}$ est totalement décomposé.

3) Le système $SrO-V_2O_5$

a) La phase SrV_2O_6

Le métavanadate SrV_2O_6 a été préparé à 620°C par action du carbonate $SrCO_3$ sur l'oxyde V_2O_5 sous courant d'oxygène.

Son spectre de diffraction X, donné au tableau IV, a été indexé par isotypie avec BaV_2O_6 de symétrie orthorhombique (49).

TABLEAU V

	BaV_2O_6 (49)	SrV_2O_6
Paramètres	a = 8,484 Å b = 12,605 Å c = 7,908 Å	a = 8,245 ± 0,003 Å b = 12,293 ± 0,005 Å c = 7,657 ± 0,003 Å
$d_{obs.}$	3,97	3,63 ± 0,04
d_x	3,95	3,66
Z	6	6
Groupes spatiaux	C222, Cmm2 ou Cmmm	

Les données cristallographiques relatives à SrV_2O_6 sont comparées au tableau V à celles de BaV_2O_6.

La condition d'existence : (h k l) h + k = 2n, qui correspond aux groupes spatiaux C222, Cmm2 ou Cmmm, est respectée.

Ces résultats montrent l'isotypie de SrV_2O_6 et de BaV_2O_6.

TABLEAU IV

SrV_2O_6

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
1 1 0	6,86	6,85	10	2 0 3	2,170	2,170	6
1 1 1	5,12	5,10	4	1 3 3	2,095	2,095	18
0 2 1	4,80	4,79	3	2 4 2	2,065	2,072	5
2 0 0	4,12	4,12	2	4 0 0		2,061	
1 3 0	3,671	3,669	5	0 6 0	2,046	2,049	7
2 0 1	3,633	3,629	18	2 2 3		2,046	
1 1 2	3,342	3,342	65	0 6 1	1,981	1,979	4
1 3 1	3,310	3,309	100	0 4 3	1,964	1,963	7
0 2 2	3,250	3,250	24	0 0 4	1,912	1,914	8
2 2 1	3,128	3,125	65	4 2 1	1,896	1,894	8
0 4 1	2,853	2,852	15	2 6 0	1,836	1,835	10
2 0 2	2,806	2,805	15	4 0 2	1,817	1,815	12
3 1 0	2,685	2,682	18	0 6 2	1,808	1,806	10
1 3 2	2,649	2,649	8	2 4 3	1,773	1,773	4
0 0 3	2,553	2,552	10	1 5 3	1,732	1,731	10
2 2 2		"		3 3 3	1,703	1,701	5
3 1 1	2,535	2,531	3	1 3 4	1,698	1,697	6
0 4 2	2,394	2,397	6	1 7 1	1,673	1,676	8
0 2 3	2,356	2,357	22	2 2 4		1,671	
1 5 0		2,356		4 4 1		"	
2 4 1	2,347	2,345	6	2 6 2	1,654	1,655	10
3 3 0	2,284	2,282	7	3 5 2	1,650	1,653	2
3 3 1	2,190	2,187	24	3 1 4	1,559	1,558	5

b) La phase $Sr_2V_2O_7$

Le pyrovanadate $Sr_2V_2O_7$ a été préparé à 900°C par action du carbonate $SrCO_3$ sur V_2O_5. Le spectre X obtenu est en accord avec celui de A.A. FOTIEV et V.V. MAKAROV (44), mais il n'est pas exclu cependant que $Sr_2V_2O_7$ puisse exister sous deux formes allotropiques.

4) Le système $BaO-V_2O_5$

Les vanadates BaV_2O_6 et $Ba_2V_2O_7$ ont été préparés à 680°C et 900°C respectivement par action du carbonate de baryum sur V_2O_5.

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux des auteurs précédents (48, 49).

Nous avons rassemblé à la figure 1 toutes les phases mises en évidence par nous-mêmes ou les auteurs antérieurs dans les systèmes binaires $MO-V_2O_5$ avec M = Cd, Ca, Sr, Ba. Ainsi qu'il était à prévoir, alors que dans le cas du baryum, le plus électropositif des éléments M, se manifeste une tendance plus marquée à la formation de phases acides, dans celui du calcium et du cadmium c'est la tendance inverse qui prévaut.

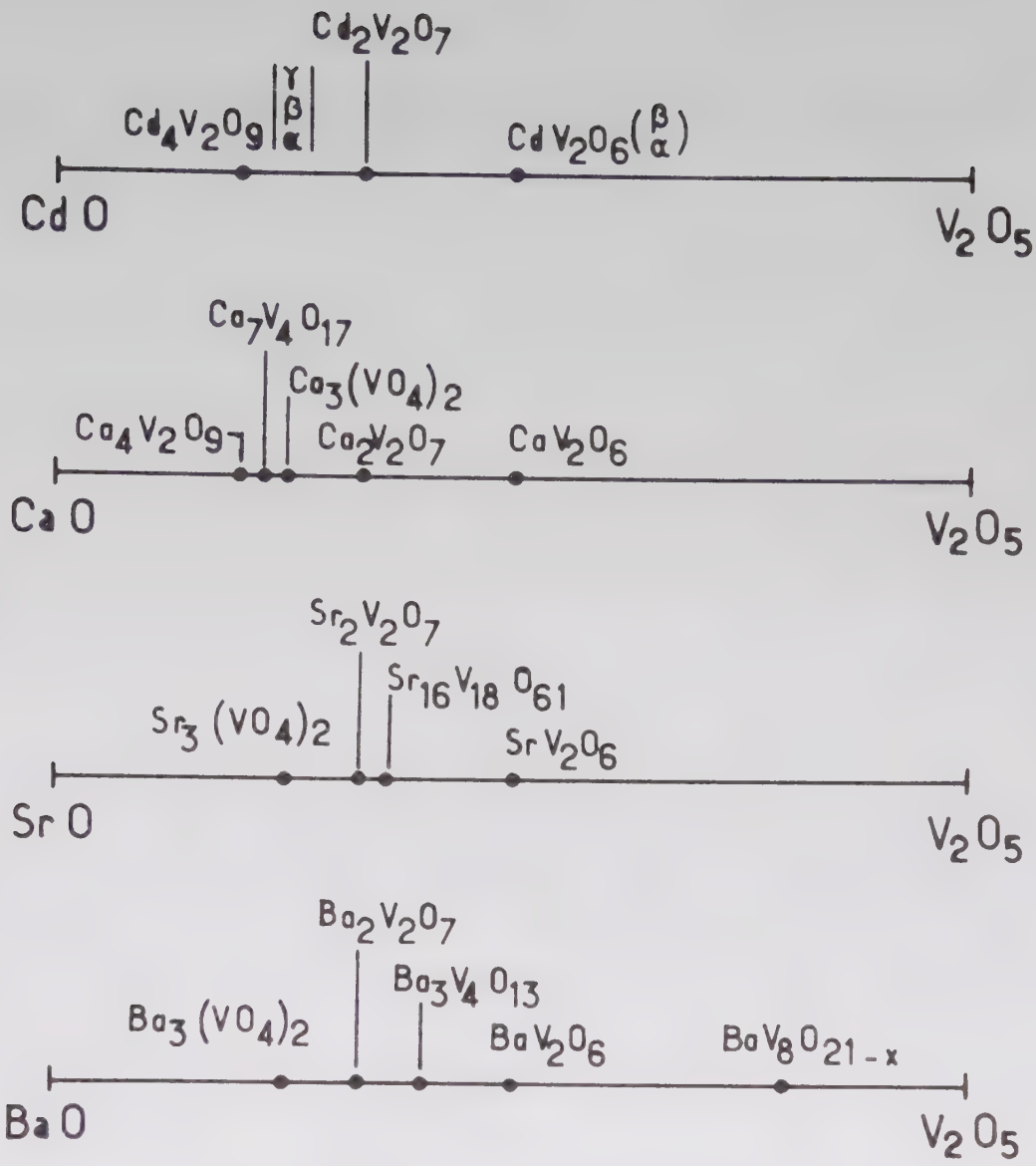

Cd2V2O7
γ
β
α
Cd4V2O9
CdV2O6(β α)
Cd O
V2O5
Ca7V4O17
Ca3(VO4)2
Ca4V2O9
Ca2V2O7
CaV2O6
Ca O
V2O5
Sr2V2O7
Sr16V18O61
Sr3(VO4)2
SrV2O6
Sr O
V2O5
Ba2V2O7
Ba3V4O13
Ba3(VO4)2
BaV2O6
BaV8O21-x
Ba O
V2O5

Fig. 1

III - STRUCTURE CRISTALLINE DES PHASES CaV_2O_6, CdV_2O_6 α et CdV_2O_6 β

Les phases CaV_2O_6, CdV_2O_6 α et CdV_2O_6 β présentent de grandes analogies : la symétrie est identique et les paramètres sont voisins. Nous avons rassemblé ces données au tableau VI. Il nous a semblé intéressant de préciser les structures cristallines des trois phases pour tenter d'expliquer l'existence des deux variétés allotropiques α et β du métavanadate de cadmium, alors que nous n'avons pu en mettre en évidence qu'une seule pour le calcium.

TABLEAU VI

	CaV_2O_6	CdV_2O_6 α	CdV_2O_6 β
Symétrie	monoclinique	monoclinique	monoclinique
Paramètres (en Å)	a = 10,060 b = 3,673 c = 7,038 β = 104,80°	a = 9,794 b = 3,616 c = 7,018 β = 103,77°	a = 9,359 b = 3,568 c = 6,980 β = 112°

1) Structure cristalline de CaV_2O_6 (51, 52)

a) Détermination de la structure

Les strates (h 0 1) à (h 2 1) ont été enregistrées à l'aide d'une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration. La radiation utilisée est le rayonnement K α du cuivre.

L'intensité de chaque tache de diffraction a été mesurée au microdensitomètre VASSY MD 3 et corrigée du facteur de Lorentz-polarisa-

tion. Les facteurs de diffusion atomique du calcium, du vanadium et de l'oxygène pris avec leur degré d'oxydation formel sont ceux des Tables Internationales (53).

Les calculs ont été réalisés sur I B M 1130 à l'aide de programmes mis au point par M. SAUX et J. GALY.

La déconvolution de la fonction de Patterson $P(u\ v\ w)$ a permis d'élaborer une hypothèse structurale, le calcium occupant une position à 2 équivalents (2a) et le vanadium une position à 4 équivalents (4i).

Un calcul de densité électronique a permis de préciser les coordonnées réduites des trois atomes d'oxygène en position indépendante.

Le groupe spatial retenu après examen des diverses possibilités est C 2/m.

Après plusieurs cycles d'affinement, le facteur de reliabilité final R = 0,081, obtenu pour les 198 réflexions h k l observées, justifie les coordonnées réduites des atomes qui figurent au tableau VII. Les distances interatomiques sont données au tableau VIII et les facteurs de structure observés et calculés au tableau IX.

b) Description de la structure

La figure 2 représente la projection de la structure de CaV_2O_6 sur le plan x O z.

Le vanadium possède la coordinence $[5]$. Il se trouve à l'intérieur d'une bipyramide à base triangulaire aux sommets de laquelle se placent les atomes d'oxygène. Ces bipyramides associées par l'intermédiaire

TABLEAU VII

Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique des atomes dans CaV_2O_6

Atomes	x (σx)	y	z (σz)	B ($\AA^2$) (σB)	Position
Ca	0	0	0	1,60 (12)	(2 a)
V_1	0,2342 (6)	0	0,6691 (4)	0,57 (8)	(4 i)
O_1	0,087 (3)	0	0,721 (4)	1,69 (16)	(4 i)
O_2	0,143 (5)	1/2	0,118 (2)	2,09 (28)	(4 i)
O_3	0,246 (4)	0	0,393 (5)	1,93 (18)	(4 i)

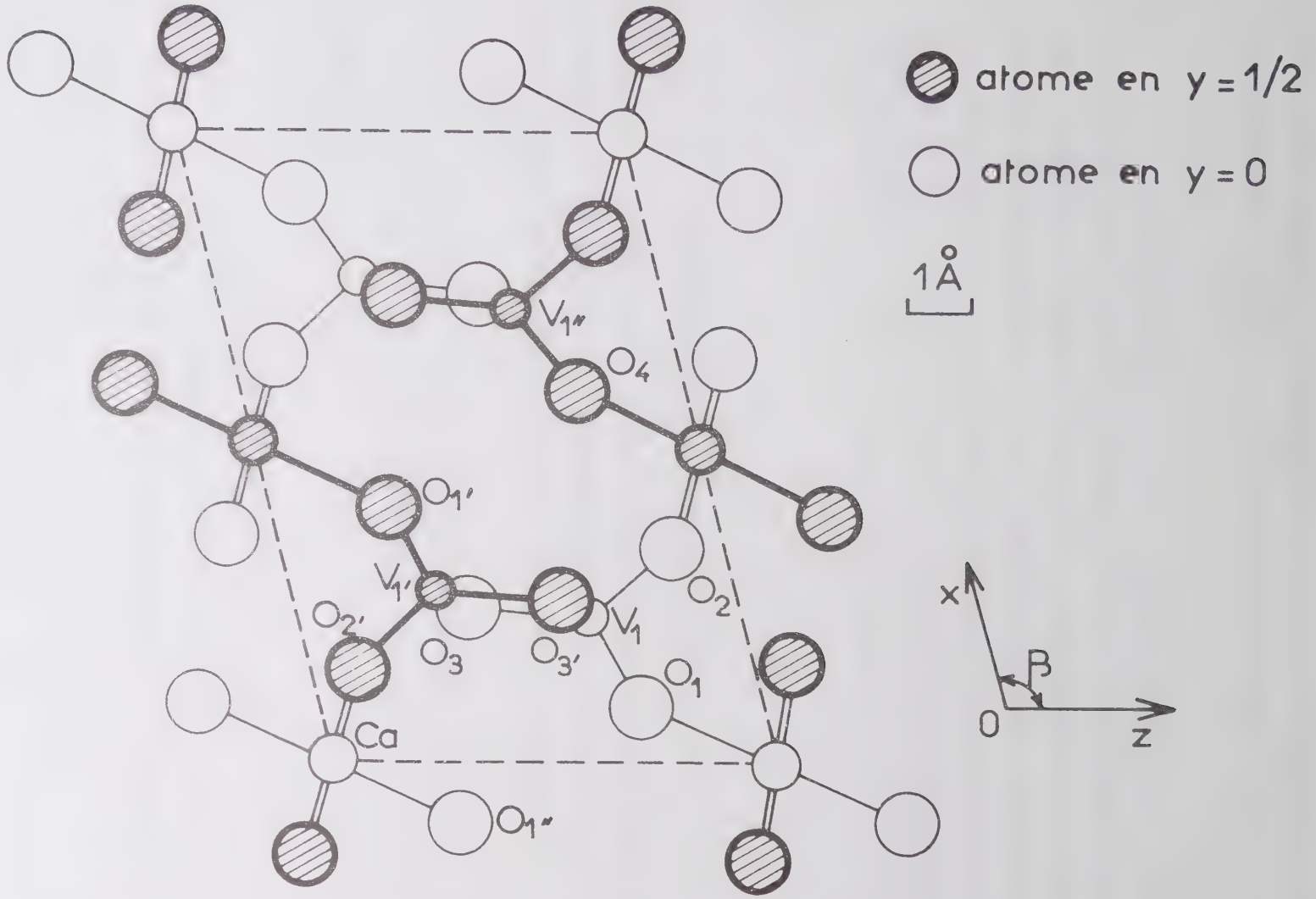
TABLEAU VIII

Distances interatomiques dans CaV_2O_6 et CdV_2O_6 α (en Å)

	CaV_2O_6 (± 0,02 Å)	CdV_2O_6 α (± 0,04 Å)
4 (Ca ou Cd) - $O_{2'}$	2,35	2,29
2 (Ca ou Cd) - $O_{1''}$	2,34	2,20
$O_{2'}$ - $O_{2''}$	2,98	2,81
$O_{2'}$ - $O_{1''}$	3,37	3,07
$O_{2''}$ - $O_{1''}$	3,27	3,27
V_1 - O_1	1,61	1,71
V_1 - O_2	1,68	1,68
V_1 - O_3	1,97	1,98
V_1 - $O_{1''}$	3,67	3,57
2 V_1 - $O_{3'}$	1,91	1,88
O_1 - O_2	2,65	2,81
O_2 - O_3	3,33	3,28
O_3 - O_1	3,13	3,22
$O_{3'}$ - O_1	2,74	2,78
$O_{3'}$ - O_2	2,67	2,65
$O_{3'}$ - O_3	2,36	2,34
V_1 - $V_{1'}$	3,08	3,08
$V_{1'}$ - $V_{1''}$	4,70	4,62

TABLEAU IX

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	0	1	237	157	12	0	-1	368	357	9	1	2	175	186
0	0	2	456	442	12	0	-2	504	489	9	1	3	660	682
0	0	3	1476	1805	12	0	-3	413	362	11	1	-1	707	742
0	0	4	448	353	12	0	-4	561	52[illegible]	11	1	-2	254	264
0	0	5	357	294	12	0	0	443	498	11	1	-3	401	43[illegible]
0	0	6	830	813	1	1	-1	1066	1170	11	1	-4	714	722
2	0	-1	1031	1293	1	1	-2	479	406	11	1	0	105	201
2	0	-2	1321	1764	1	1	-3	1071	117[illegible]	11	1	1	183	226
2	0	-4	966	1022	1	1	-4	471	453	0	2	1	137	159
2	0	-5	552	506	1	1	-5	871	946	0	2	2	280	312
2	0	-6	500	433	1	1	-6	706	613	0	2	3	1249	1345
2	0	-7	443	349	1	1	-7	405	359	0	2	4	274	254
2	0	-8	514	465	1	1	-8	635	603	0	2	5	226	247
2	0	0	1096	1159	1	1	0	894	901	0	2	6	722	70[illegible]
2	0	1	1500	1910	1	1	1	1394	1549	2	2	-1	892	827
2	0	2	190	103	1	1	2	334	260	2	2	-2	1167	12[illegible]6
2	0	3	1133	1170	1	1	3	515	506	2	2	-3	196	2[illegible]8
2	0	4	1358	1418	1	1	4	1442	1602	2	2	-4	812	723
2	0	5	666	627	1	1	5	471	435	2	2	-5	515	471
2	0	6	407	400	1	1	7	805	789	2	2	-6	434	388
2	0	7	690	617	3	1	-1	1106	1222	2	2	-7	332	296
2	0	8	394	424	3	1	-2	162	114	2	2	0	921	855
4	0	-1	657	744	3	1	-3	250	227	2	2	1	1308	1265
4	0	-2	238	208	3	1	-4	1049	1082	2	2	2	263	249
4	0	-3	1540	1783	3	1	-5	399	435	2	2	3	793	863
4	0	-6	1116	1099	3	1	-7	1237	1104	2	2	4	1035	1052
4	0	-7	246	202	3	1	-8	271	241	2	2	5	495	507
4	0	-8	488	432	3	1	0	536	514	2	2	6	307	365
4	0	0	1319	1455	3	1	1	723	702	2	2	7	488	527
4	0	1	571	476	3	1	2	1171	1242	4	2	-1	353	338
4	0	2	551	518	3	1	4	476	434	4	2	-2	249	271
4	0	3	1267	1356	3	1	5	849	911	4	2	-3	1248	1314
4	0	4	376	328	3	1	7	400	367	4	2	-6	985	905
4	0	5	481	426	5	1	-1	340	325	4	2	-7	188	165
4	0	6	681	686	5	1	-2	1146	1240	4	2	0	1230	1134
4	0	7	443	374	5	1	-3	1229	1279	4	2	1	419	406
6	0	-1	681	641	5	1	-4	915	909	4	2	2	430	331
6	0	-2	1233	1295	5	1	-5	672	607	4	2	3	1001	1058
6	0	-3	855	857	5	1	-6	827	716	4	2	4	279	295
6	0	-5	1044	996	5	1	-7	764	676	4	2	5	366	318
6	0	-8	836	727	5	1	-8	505	410	4	2	6	543	604
6	0	0	843	805	5	1	0	784	733	6	2	-1	479	425
6	0	1	1496	1641	5	1	1	799	750	6	2	-2	1043	1025
6	0	2	715	628	5	1	2	474	409	6	2	-3	629	645
6	0	3	579	518	5	1	3	224	223	6	2	-4	160	55
6	0	4	806	796	5	1	4	593	615	6	2	-5	854	832
6	0	6	390	283	5	1	5	289	254	6	2	0	610	615
8	0	-1	797	736	5	1	6	421	431	6	2	1	1222	1238
8	0	-2	343	285	7	1	-1	1041	1106	6	2	2	556	445
8	0	-3	701	748	7	1	-2	393	305	6	2	3	421	437
8	0	-4	492	386	7	1	-3	513	513	6	2	4	632	679
8	0	-5	357	334	7	1	-4	1208	1262	8	2	-1	624	570
8	0	-6	452	372	7	1	-5	408	298	8	2	-2	254	292
8	0	-7	436	316	7	1	-6	346	296	8	2	-3	654	623
8	0	-8	277	280	7	1	-7	807	713	8	2	-4	331	329
8	0	0	1051	1062	7	1	[illegible]	604	616	8	2	-5	205	311
8	0	1	772	740	7	1	[illegible]	966	1022	8	2	-6	328	345
8	0	2	438	409	7	1	[illegible]	727	780	8	2	0	848	845
8	0	3	693	732	9	1	-1	304	298	8	2	1	587	616
8	0	4	679	807	9	1	-3	754	715	8	2	2	346	342
8	0	5	234	302	9	1	-4	352	430	8	2	3	537	626
10	0	-2	845	782	9	1	-5	398	348	10	2	-2	684	676
10	0	-3	110	88	9	1	-6	787	712	10	2	-4	174	1[illegible]8
10	0	-5	863	771	9	1	-7	376	43[illegible]	10	2	-5	509	674
10	0	0	242	276	9	1	[illegible]	812	[illegible]	1	2	[illegible]	222	233
10	0	1	657	712	9	1	1	[illegible]	[illegible]	1	2	1	559	627



Projection de la structure de $Ca\,V_2O_6$ sur le plan x Oz

Fig. 2

d'une arête commune forment des chaines en zig-zag parallèles à l'axe Oy et de formule $(V_2O_6)_n^{2n-}$. Les distances V-O varient de 1,61 Å à 1,97 Å.

Les atomes de calcium entourent ces chaines qui sont de ce fait isolées entre elles. Le calcium est au centre d'un octaèdre oxygéné quasi-régulier : les quatre distances Ca-O du plan médian sont égales à 2,35 Å, les deux autres à 2,34 Å. Les six liaisons Ca-O sont donc pratiquement égales à la somme des rayons ioniques selon L. H. ARHENS (54) : $r_{Ca^{2+}} + r_{O^{2-}} = 2,39$ Å. Elles sont toutefois très légèrement inférieures aux distances Ca-O dans l'oxyde CaO lui-même (Ca-O = 2,40 Å).

2) Isotypie des phases $CdV_2O_6\alpha$ et CaV_2O_6

Nous avons indexé le spectre X de $CdV_2O_6\alpha$ par isotypie avec CaV_2O_6. Les données radiocristallographiques relatives à ces deux phases, qui ont été déjà données au tableau VI, sont très voisines.

Afin d'en confirmer l'isotypie nous avons étudié la solution solide CaV_2O_6 - $CdV_2O_6\alpha$ puis déterminé la structure cristalline de $CdV_2O_6\alpha$ (52).

a) La solution solide $Ca_xCd_{1-x}V_2O_6$

Les échantillons ont été préparés par traitement thermique de 36 heures à 650°C de mélanges en proportions calculées de $CdV_2O_6\alpha$ et de CaV_2O_6 suivant la réaction :

$$x\,CaV_2O_6 + (1-x)\,CdV_2O_6\alpha \longrightarrow Ca_xCd_{1-x}V_2O_6$$

La solution solide est continue pour $0 \leqslant x \leqslant 1$.

La figure 3 représente l'évolution des paramètres a, b, c et β de la solution solide en fonction de x.

Les paramètres a, b et β suivent sensiblement une loi de Végard. Pour la composition x = 0,5 soit $Ca_{0,5}Cd_{0,5}V_2O_6$ le paramètre c présente une anomalie. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'existence d'un ordre Ca-Cd dans la solution solide. Nous n'avons jamais observé cependant de raies de surstructures résultant d'un tel ordre.

b) Structure cristalline de $CdV_2O_6\alpha$

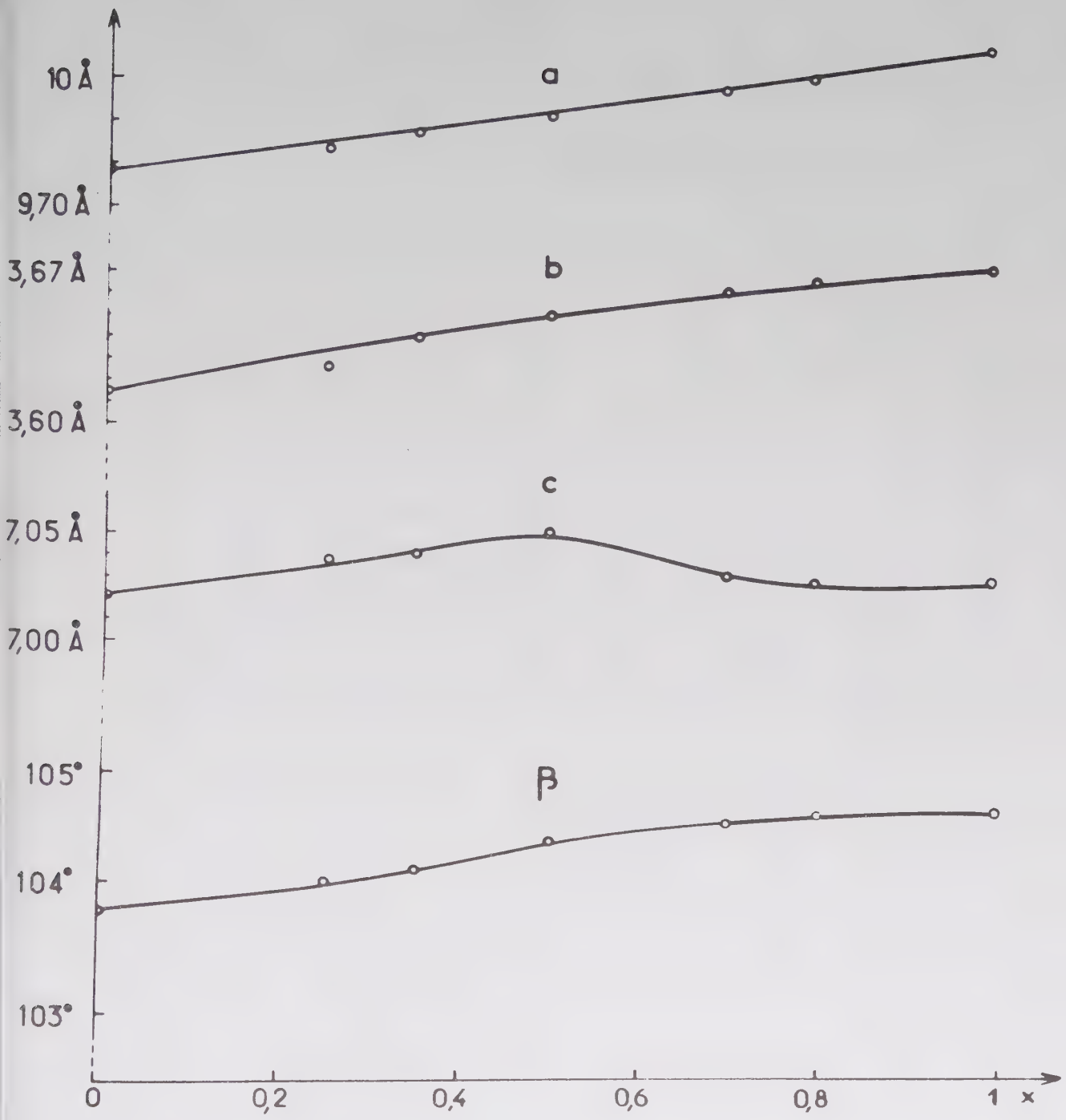
L'établissement de la structure de CaV_2O_6 à partir d'un monocristal permettait d'envisager la détermination de celle de $CdV_2O_6\alpha$ sur la base du spectre de poudre.

Les intensités des raies ont été enregistrées à l'aide d'un spectrogoniomètre Philipps utilisant le rayonnement Kα du cuivre.

Les coordonnées réduites de départ sont celles du calcium, du vanadium et des trois oxygènes dans CaV_2O_6. Un facteur d'agitation thermique moyen $B = 1\ \mathring{A}^2$ a été attribué à tous les atomes. Les cycles d'affinement ont été effectués sur I B M 1130 à l'aide d'un programme spécial mis au point par G. PEREZ et M. SAUX (55).

Les coordonnées réduites données au tableau X donnent un facteur de reliabilité R = 0,108 pour les 26 réflexions h k l observées.

Les distances interatomiques qui ont été comparées au tableau VIII à celles de CaV_2O_6 sont obtenues avec naturellement moins de précision que pour CaV_2O_6 ; elles constituent cependant un ensemble tout à fait cohérent. Les intensités observées et calculées pour $CdV_2O_6\alpha$ sont comparées au tableau XI.



Variation des paramètres de la solution solide $Ca_x Cd_{1-x} V_2O_6$

Fig. 3

TABLEAU X

Coordonnées réduites des atomes dans CdV_2O_6 α

Atomes	x (σx)	y	z (σz)	Position
Cd	0	0	0	(2 a)
V_1	0,233 (1)	0	0,670 (2)	(4 i)
O_1	0,07 (1)	0	0,72 (3)	(4 i)
$O_{2'}$	0,13 (2)	1/2	0,12 (2)	(4 i)
O_3	0,25 (2)	0	0,39 (1)	(4 i)

TABLEAU XI

Intensités observées et calculées pour CdV_2O_6 α

h k l	d_{hkl}(Å)	I_o	I_c
0 0 1	6,81	366	372
2 0 0	4,76	-	-
2 0 $\bar{1}$	4,43	1623	1061
2 0 1	3,522	1489	1059
1 1 0	3,385	464	422
2 0 $\bar{2}$	3,150	859	717
1 1 1	2,934	884	1007
1 1 $\bar{2}$ 2 0 2	2,505	220	244
4 0 0	2,377	-	-
0 0 3 2 0 $\bar{3}$	2,276	302	319
4 0 $\bar{2}$	2,217	46	26
3 1 $\bar{2}$	2,139	189	253
3 1 1	2,135	-	-
1 1 $\bar{3}$	1,969	228	286
2 0 3 4 0 $\bar{3}$	1,885	198	196
0 2 0 3 1 2	1,808	426	521
4 0 2	1,764	48	48
0 2 1 2 0 $\bar{4}$	1,745	80	81
0 0 4	1,702	-	-
5 1 0	1,684	109	108
2 2 $\bar{1}$	1,673	85	114
5 1 $\bar{2}$	1,655	122	147
6 0 $\bar{1}$	1,633	49	34
2 2 1	1,609	123	166
6 0 $\bar{2}$	1,591	96	68
5 1 1	1,561	60	76
3 1 3 5 1 $\bar{3}$	1,516	147	145
2 0 4	1,497	74	72
4 0 3	1,477	477	374

Ce résultat et l'existence de solutions solides sans lacune de miscibilité confirme l'isotypie entre CaV_2O_6 et CdV_2O_6 α .

3) Structure cristalline de CdV_2O_6 β (50)

Nous avons groupé au tableau XII les données cristallographiques relatives aux phases CdV_2O_6 α , CdV_2O_6 β et celles de la variété haute température de $ThTi_2O_6$ de structure brannérite étudiée par R. RUH et A. D. WADSLEY (56).

Ces phases possèdent en effet la symétrie monoclinique, des paramètres voisins et les mêmes extinctions systématiques.

Dans la mesure où CdV_2O_6 α était isotype de CaV_2O_6, nous pouvions envisager pour la variété haute température la possibilité d'une structure brannérite.

a) Rappels sur la structure brannérite

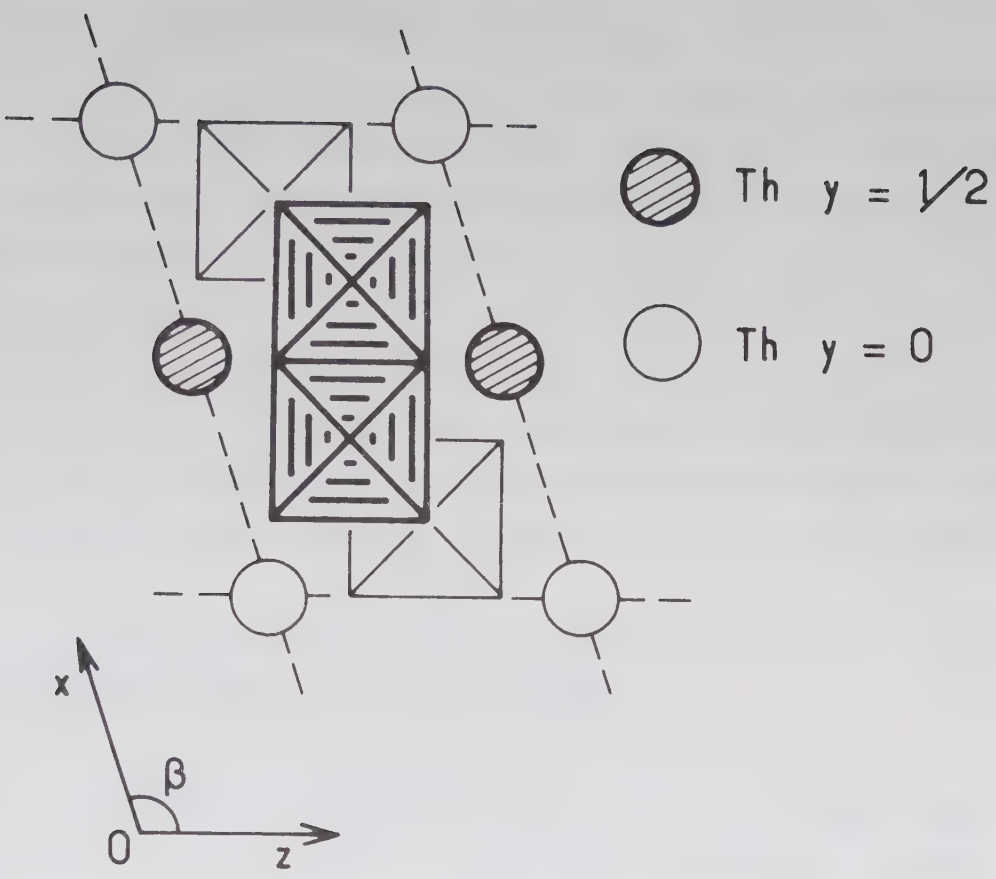
Nous avons représenté à la figure 4 la projection idéalisée de la structure de $ThTi_2O_6$ de haute température sur le plan x O z.

Dans le réseau de $ThTi_2O_6$ les octaèdres TiO_6, liés par des arêtes communes, forment des feuillets parallèles au plan x O y. Les ions Th^{4+} en coordinence octaédrique sont situés entre ces feuillets et assurent la cohésion du réseau.

Le groupe spatial est C2/m, le thorium occupe une position à 2 équivalents (2a), le titane une position à 4 équivalents (4i) et les oxygènes trois positions à 4 équivalents (4i).

TABLEAU XII

	CdV_2O_6 α	CdV_2O_6 β	$ThTi_2O_6$
Paramètres (en Å)	a = 9,794 b = 3,616 c = 7,018 β = 103,77°	a = 9,359 b = 3,568 c = 6,980 β = 112°	a = 9,822 b = 3,824 c = 7,036 β = 118,83°
Groupe spatial	C 2/m	C 2/m	C 2/m
$d_{obs.}$	4,28 ± 0,03	4,66 ± 0,04	6,00
d_x	4,27	4,77	6,08
Z	2	2	2
V	242 Å^3	216 Å^3	231 Å^3



Projection idéalisée de la structure brannérite sur le plan x O z

Fig. 4

b) Détermination de la structure

L'intensité diffractée par les divers plans (h 0 l) à (h 4 l) a été mesurée à l'aide d'un microdensitomètre VASSY MD 3 sur des diagrammes de Weissenberg. La chambre était munie d'un dispositif d'intégration et le rayonnement utilisé provenait d'une anticathode de molybdène avec filtre de zirconium.

Les intensités observées ont été uniquement corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Les facteurs de diffusion atomique du cadmium, du vanadium et de l'oxygène sont ceux des Tables Internationales (53).

Tous les calculs ont été réalisés sur I B M 1130 à l'aide de programmes établis par M. SAUX et J. GALY.

Nous avons envisagé, dans la mesure où l'analogie entre $CdV_2O_6\beta$ et $ThTi_2O_6$ pouvait se justifier, que le cadmium occupait les sites du thorium et le vanadium ceux du titane.

Un calcul des facteurs de structure, effectué en envisageant cette répartition ordonnée du cadmium et du vanadium, donnait un facteur de reliabilité R = 0,30.

Des cycles d'affinement ont alors été entrepris. Le facteur de reliabilité final est R = 0,045 pour l'ensemble des 245 taches h k l observées. Cette très faible valeur de R justifie les coordonnées réduites des atomes rassemblées au tableau XIII. Les distances interatomiques sont données au tableau XIV et les facteurs de structure observés et calculés au tableau XV.

c) Description de la structure

La figure 5 représente la projection de la structure de $CdV_2O_6\beta$ sur le plan x O z.

TABLEAU XIII

Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique des atomes dans CdV_2O_6 β

Atomes	x (σ x)	y	z (σ z)	B ($Å^2$) (σB)	Position
Cd	0	0	0	0, 55 (14)	(2 a)
V_1	0, 1881 (8)	0	0, 6397 (7)	0, 46 (7)	(4 i)
O_1	0, 027 (6)	0	0, 697 (4)	1, 04 (18)	(4 i)
O_2	0, 331 (2)	0	0, 873 (3)	1, 12 (32)	(4 i)
O_3	0, 306 (3)	0	0, 437 (2)	1, 56 (20)	(4 i)

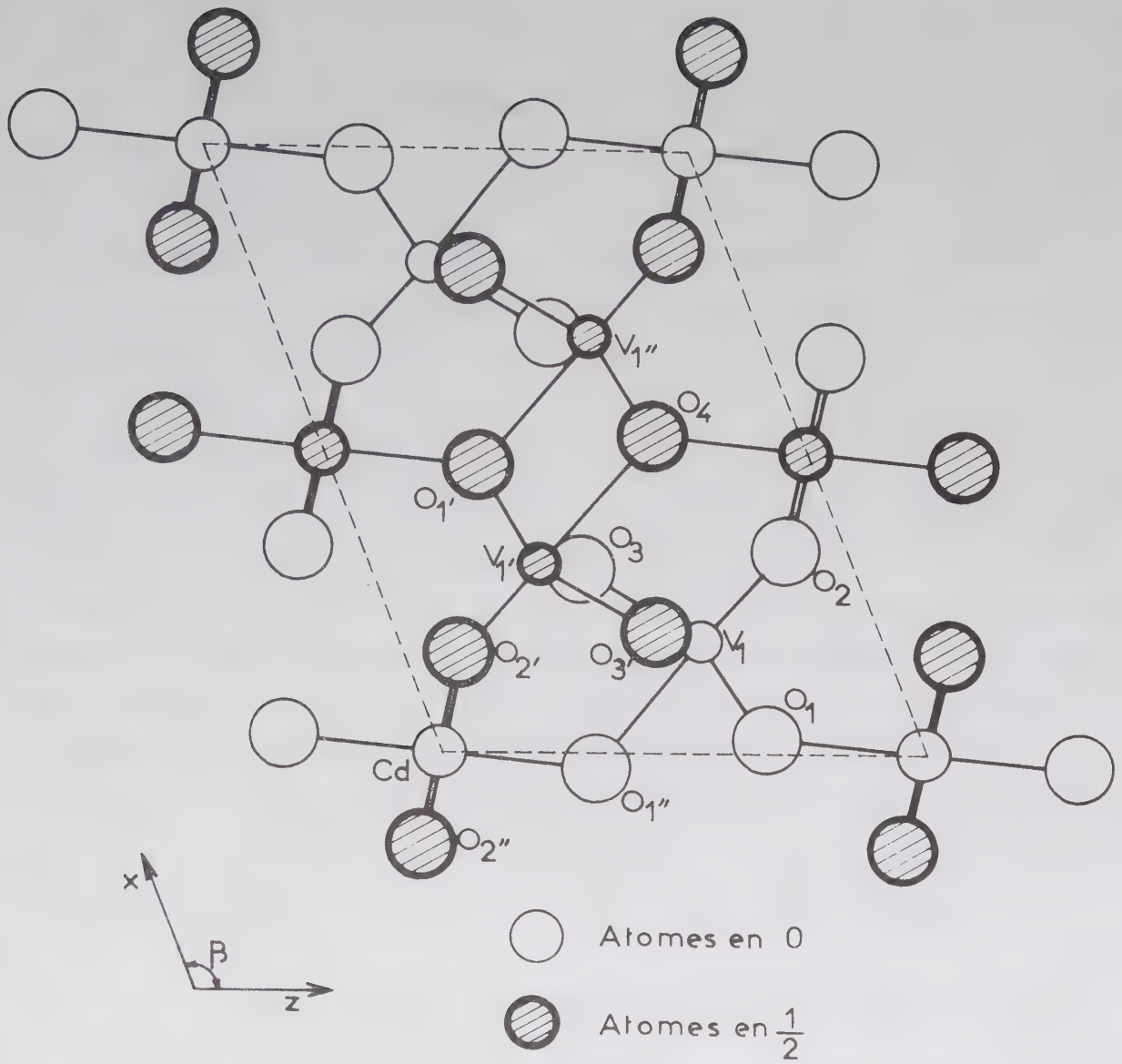
TABLEAU XIV

Distances interatomiques dans CdV_2O_6 β en Å (erreur maximale: $\pm$ 0, 02 Å)

4 Cd - $O_{2'}$	2, 32	O_1 - O_2	2, 64
2 Cd - $O_{1''}$	2, 22	O_2 - O_3	2, 96
$O_{2'}$ - $O_{2''}$	2, 98	O_3 - $O_{1''}$	2, 90
$O_{2'}$ - $O_{1''}$	3, 12	$O_{1''}$ - O_1	2, 61
$O_{2'}$ - $O_{2'}$	3, 57	$O_{3'}$ - O_1	2, 75
V_1 - O_1	1, 69	$O_{3'}$ - O_2	2, 73
V_1 - O_2	1, 68	$O_{3'}$ - O_3	2, 40
V_1 - O_3	2, 09	$O_{3'}$ - $O_{1''}$	2, 81
V_1 - $O_{1''}$	2, 46	$V_{1'}$ - V_1	3, 16
2 V_1 - $O_{3'}$	1, 87	$V_{1'}$ - $V_{1''}$	3, 32

TABLEAU XV

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
0	0	2	1256	1266	5	1	5	1049	1138	10	2	-4	954	1071
0	0	3	2264	2296	5	1	6	624	822	10	2	2	847	926
0	0	5	1107	1051	7	1	-1	1664	1702	12	2	-2	1120	1155
0	0	6	1347	1282	7	1	-2	1768	1713	12	2	-5	850	944
0	0	8	971	1025	7	1	-3	517	528	12	2	-8	921	855
2	0	-1	1950	1966	7	1	-4	7 9	818	12	2	1	790	991
2	0	-2	2663	2764	7	1	-5	1721	1710	1	3	-2	1223	1209
2	0	-3	909	960	7	1	-7	1208	1177	1	3	-3	1099	1058
2	0	-4	2031	2017	7	1	-8	775	695	1	3	-5	1512	1456
2	0	-5	1060	1030	7	1	-10	976	906	1	3	2	1216	1324
2	0	-7	1241	1211	7	1	0	755	744	1	3	1	1331	1351
2	0	1	2562	2835	7	1	4	1335	1305	1	3	3	1577	1564
2	0	2	556	427	9	1	-3	791	836	1	3	4	987	1009
2	0	3	1277	1326	9	1	-4	1178	1139	1	3	6	1108	1185
2	0	4	2004	2038	9	1	-6	1310	1294	3	3	-1	1558	1467
2	0	6	1123	1103	9	1	-7	844	795	3	3	-2	928	844
2	0	7	1182	1150	9	1	-9	1159	1175	3	3	-4	1445	1403
4	0	0	1577	1588	9	1	0	702	707	3	3	-7	1261	1223
4	0	-1	1699	1645	9	1	1	1327	1395	3	3	0	689	672
4	0	-2	683	479	9	1	2	1091	1117	3	3	1	1171	1159
4	0	-3	2316	2427	11	1	-2	845	920	3	3	2	1110	1128
4	0	-4	1331	1306	11	1	-3	1186	1247	3	3	4	926	1082
4	0	-6	1670	1827	11	1	-5	1107	1118	3	3	7	1127	1130
4	0	-9	1198	1122	11	1	-8	1028	1009	5	3	-1	617	643
4	0	2	2197	2340	11	1	0	808	990	5	3	-3	1969	1788
4	0	3	654	712	13	1	-4	947	904	5	3	-6	1225	1226
4	0	4	979	1010	0	2	1	383	410	5	3	0	1462	1371
4	0	5	1214	1208	0	2	2	980	961	5	3	3	1089	1115
6	0	0	2162	2290	0	2	3	1818	1841	5	3	5	857	907
6	0	-3	2016	2070	0	2	5	903	924	7	3	-2	1331	1279
6	0	-4	1186	1215	0	2	6	1118	1111	7	3	-5	1327	1260
6	0	-5	1553	1429	0	2	8	1002	924	7	3	1	1214	1286
6	0	-6	902	921	2	2	-1	1197	1148	7	3	4	888	1135
6	0	-8	1271	1286	2	2	-2	2018	2075	9	3	-1	1117	1095
6	0	1	1410	1411	2	2	-3	615	609	9	3	-4	883	998
6	0	3	1451	1525	2	2	-4	1622	1573	9	3	-6	946	1010
8	0	-1	1330	1493	2	2	-5	912	938	9	3	2	889	919
8	0	-2	1179	1183	2	2	-7	1075	1076	11	3	-3	987	984
8	0	-4	1532	1561	2	2	-8	556	553	0	4	2	520	611
8	0	-7	1087	1118	2	2	-10	1221	1031	0	4	3	1158	1177
8	0	1	1334	1379	2	2	0	414	392	0	4	5	602	660
8	0	4	1310	1313	2	2	1	2105	2156	0	4	6	749	798
10	0	0	1157	1214	2	2	3	997	1017	0	4	8	687	714
10	0	-3	1481	1441	2	2	4	1655	1689	2	4	-1	715	724
10	0	-6	1461	1394	2	2	6	959	959	2	4	-2	1273	1252
10	0	-9	1083	953	2	2	7	1125	1024	2	4	-4	1019	986
12	0	-2	1318	1287	4	2	-1	1465	1447	2	4	-5	646	691
12	0	-5	1147	1039	4	2	-3	1884	1834	2	4	-7	708	804
1	1	-1	312	117	4	2	-4	1151	1120	2	4	1	1380	1309
1	1	-2	1541	1352	4	2	-5	413	392	2	4	3	634	631
1	1	-3	1830	1772	4	2	-6	1583	1546	2	4	4	1172	1138
1	1	-5	2039	2036	4	2	-7	719	754	2	4	6	715	684
1	1	-6	635	635	4	2	-9	1032	1016	4	4	-1	998	981
1	1	-7	631	748	4	2	0	1251	1221	4	4	-3	1155	1110
1	1	-8	1151	1074	4	2	2	1855	1879	4	4	-4	702	777
1	1	3	2293	2361	4	2	3	599	609	4	4	-6	1068	1074
1	1	4	1367	1488	4	2	4	844	838	4	4	-9	813	791
1	1	6	1908	1938	4	2	5	1026	1079	4	4	0	784	763
1	1	9	1048	986	4	2	7	743	625	4	4	2	1303	1216
3	1	-1	2140	2058	4	2	8	799	737	4	4	4	570	552
3	1	-2	1376	1355	6	2	-2	1710	1644	4	4	5	851	816
3	1	-3	1114	964	6	2	-3	1038	1044	6	4	-2	1086	1052
3	1	-4	1477	1456	6	2	-5	1289	1293	6	4	-3	736	731
3	1	-6	870	920	6	2	-6	753	783	6	4	-5	882	906
3	1	-7	1627	1559	6	2	-8	1181	1146	6	4	-6	473	506
3	1	-9	995	987	6	2	0	1783	1826	6	4	-8	941	869
3	1	0	1531	1449	6	2	1	1157	1161	6	4	0	1166	1165
3	1	1	1789	1735	6	2	3	1295	1323	6	4	1	791	773
3	1	2	1545	1554	6	2	6	869	917	6	4	3	971	953
3	1	4	1315	1414	8	1	1	1217	1272	8	4	-1	916	887
3	1	6	729	796	8	2	1	1014	1011	8	4	-2	714	746
3	1	7	1388	1407	8	2	2	518	501	8	4	4	929	966
5	1	-1	920	912	8	2	-5	1321	1294	8	4	-7	842	778
5	1	-2	764	744	8	2	-5	484	504	8	4	1	851	851
5	1	-3	2674	2726	8	2	-7	1116	1064	8	4	2	519	484
5	1	-5	735	706	8	2	1	1113	1156	8	4	4	771	890
5	1	-6	1704	1641	8	2	2	526	481	8	4	6	969	934
5	1	-8	955	916	8	2	4	1190	1179	10	4	0	945	887
5	1	-9	819	870	10	2	-3	1335	1338	10	4	0	857	796
5	1	0	1861	1886	10	2	-5	765	625	10	4	-2	917	882



Projection de la structure de $Cd V_2 O_6$ β

sur le plan x O z

Fig. 5

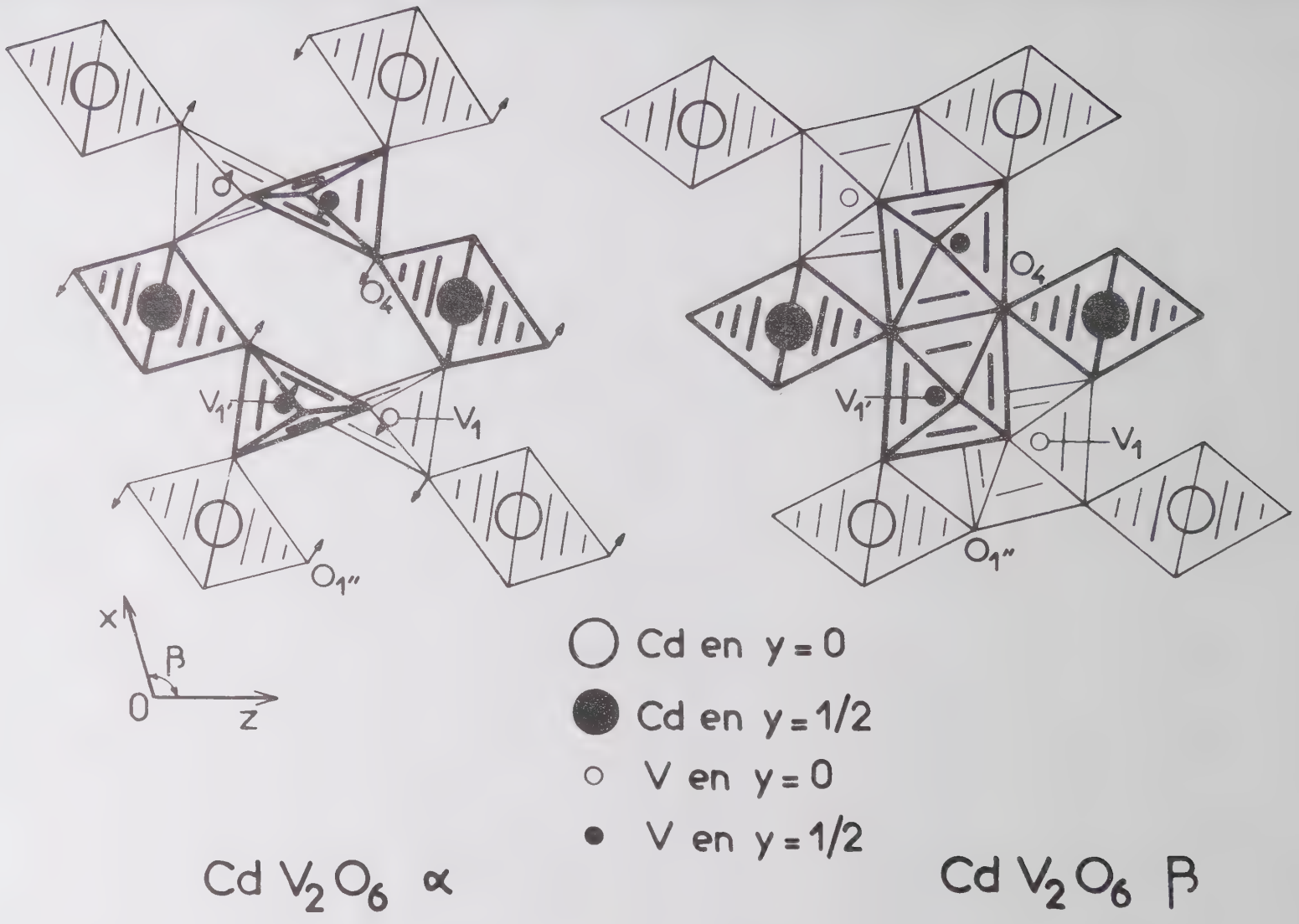
Les atomes de vanadium occupent le centre d'octaèdres déformés aux sommets desquels se placent les atomes d'oxygène. Ces octaèdres VO_6 sont reliés entre eux par des arêtes communes $O_3 - O_{3'}$ ou $O_{1'} - O_4$ et constituent ainsi des feuillets parallèles au plan x O y. Les atomes de cadmium entourés octaédriquement par six atomes d'oxygène assurent la liaison entre ces feuillets.

Les octaèdres CdO_6 sont relativement réguliers, les distances Cd-O étant voisines : 2,22 et 2,32 Å. Les octaèdres VO_6 sont en revanche beaucoup plus déformés ; les distances V-O varient de 1,68 Å à 2,46 Å. Ce phénomène est bien connu, le vanadium + V relativement petit ayant tendance à se placer dans des bipyramides à base triangulaire. Dans V_2O_5 par exemple où l'environnement du vanadium est de type bipyramidal à base triangulaire le sixième atome d'oxygène se situe à 2,79 Å (57). Dans CdV_2O_6 β ce sixième atome se trouve à une distance sensiblement plus courte ($V_1 - O_{1''}$ = 2,46 Å) impliquant ainsi pour le vanadium un environnement intermédiaire entre l'octaèdre et la bipyramide à base triangulaire.

4) <u>La transformation allotropique CdV_2O_6 $\alpha \rightleftharpoons CdV_2O_6$ β</u>

Nous avons vu précédemment que la transformation allotropique CdV_2O_6 $\alpha \rightleftharpoons CdV_2O_6$ β était réversible. Nous avons donné au tableau XII les paramètres des deux variétés, ceux-ci sont voisins. Les symétries sont identiques : même groupe d'espace C2/m dans le système monoclinique. Une contraction importante, à première vue surprenante, affecte cependant le volume de la maille élémentaire lors de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$; celle-ci est liée à une diminution sensible du paramètre a et à une augmentation marquée de l'angle β .

La figure 6 représente les structures schématisées des phases CdV_2O_6 α et β .



Passage de la structure de CdV_2O_6 α à celle de CdV_2O_6 β

Fig. 6

Le passage de l'une à l'autre résulte de faibles déplacements des atomes entraînant la rotation des chaînes $(V_2O_6)_n^{2n-}$ de $CdV_2O_6\alpha$ dans le sens 1 (flèches à la fig. 6) et par conséquent celle des octaèdres CdO_6 dans le sens 2. Il s'en suit un raccourcissement important de la liaison $V_1 - O_{1''}$ (ou $V_{1'} - O_4$) avec augmentation de la coordinence du vanadium par passage d'un environnement bipyramidal à base triangulaire à un environnement octaédrique déformé. L'association entre chaînes $(V_2O_6)_n^{2n-}$ qui en résulte entraîne alors la formation de feuillets au sein du réseau de $CdV_2O_6\beta$.

Une telle transformation s'accompagnant d'une augmentation de la coordinence du vanadium et d'une diminution du volume de la maille élémentaire devait être facilitée par un accroissement de pression. Des expériences effectuées sous 3 kb en collaboration avec G. DEMAZEAU et suivies de trempes montrent que la transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ se produit sous de telles pressions dès 460°C au lieu de 670°C. L'application de la formule de Clapeyron ($\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\Delta H}{T(V_\beta - V_\alpha)}$) montre alors, puisque $V_\beta - V_\alpha$ est négatif et ΔH positif (transformation $\alpha \longrightarrow \beta$ endothermique), que $\frac{\partial P}{\partial t}$ est négatif. L'évolution du point de transformation avec la pression correspond à la figure 7. Ce cas, sans être usuel, n'est toutefois pas très fréquent.

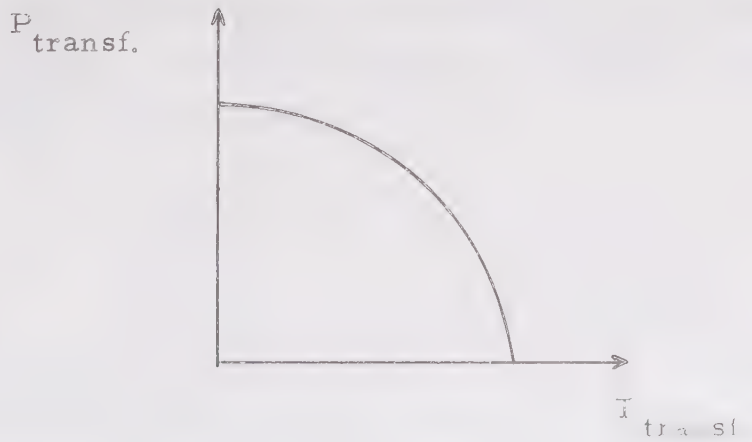


Fig. 7

5) Remarques sur l'environnement du vanadium + V dans les métavanadates MV_2O_6

Il nous a semblé intéressant de comparer les structures de type MV_2O_6, M étant un élément divalent.

Trois types d'environnement sont idéalisés pour le vanadium +V à la figure 8. Le tableau XVI donne les principales distances V-O dans quelques unes des phases concernées.

En prenant pour point de départ la liaison $V_1 - O_{1''}$ ou $V_{1'} - O_4$ de $CdV_2O_6\beta$ de type brannérite (fig. 6) nous rencontrons les trois cas suivants dont la distinction n'a évidemment qu'une valeur schématique :

a) La liaison $V_1 - O_{1''}$ est relativement courte.

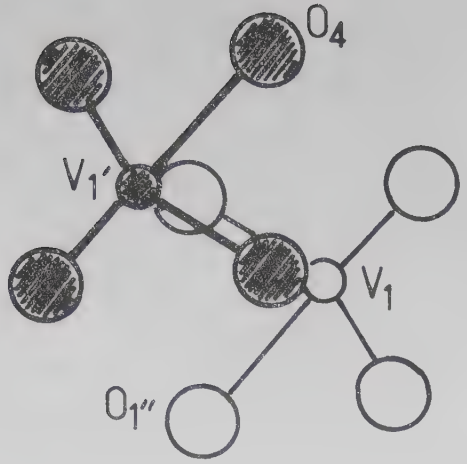
Le vanadium est au centre d'un octaèdre oxygéné (fig. 8a). Celui-ci se rencontre dans $CdV_2O_6\beta$ de type brannérite et probablement MgV_2O_6 (58, 47, 17).

Le sixième oxygène $O_{1''}$ étant plus éloigné toutefois du vanadium que les cinq autres, on peut admettre que la coordinence du vanadium est $[5 + 1]$, comme l'a proposé B. DARRIET pour la phase $NaVMoO_6$ de structure brannérite (59, 60).

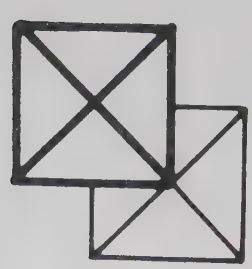
b) La liaison $V_1 - O_{1''}$ est longue.

L'oxygène $O_{1''}$ ne fait plus partie réellement du polyèdre de coordinence autour du vanadium. Ce dernier, en coordinence $[5]$, est au centre d'une bipyramide à base triangulaire (fig. 8b). Nous avons observé cet environnement dans CaV_2O_6 et $CdV_2O_6\alpha$

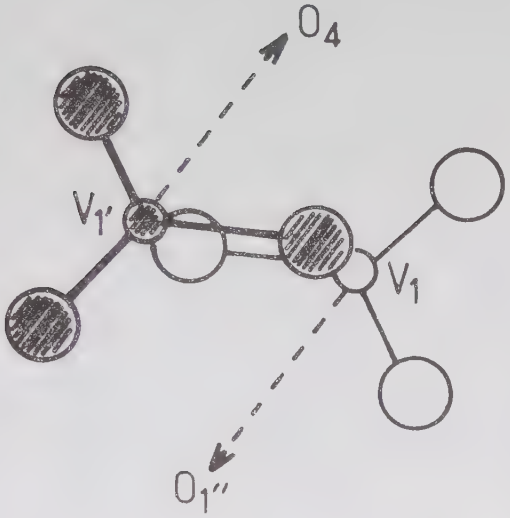
(a)



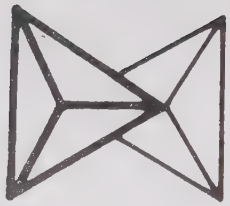
octaèdre



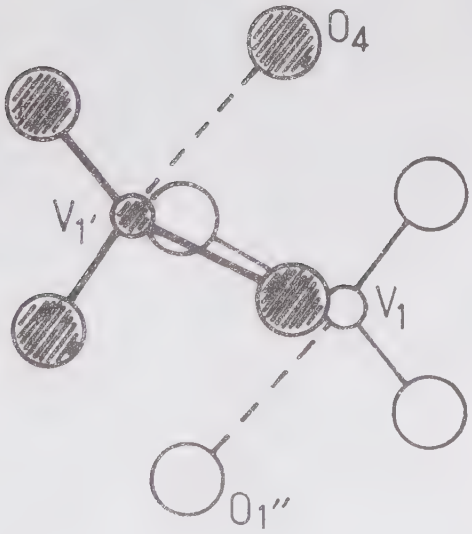
(b)



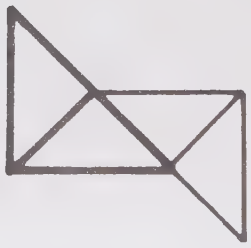
bipyramide
à base
triangulaire



(c)



pyramide à
base carrée



Environnement du vanadium dans quelques métavanadates

Fig. 8

TABLEAU XVI

	$CdV_2O_6\beta$ (52)	CaV_2O_6 (52)	$CdV_2O_6\alpha$ (52)	ZnV_2O_6 (62)	CuV_2O_6 (61)
$V_1 - O_1$ (Å)	1,69	1,61	1,71	1,68	1,70
$V_1 - O_2$ (Å)	1,68	1,68	1,68	1,70	1,62
$V_1 - O_3$ (Å)	2,09	1,97	1,98	2,10	1,97
$2(V_1-O_3)$ (Å)	1,87	1,90	1,88	1,83	1,73 et 2,08
$V_1 - O_{1''}$ (Å)	2,46	3,67	3,57	2,54	2,57

c) Lorsque la liaison V_1-$O_{1''}$ comporte une distance intermédiaire, l'environnement du vanadium peut être assimilé à une pyramide à base carrée (fig. 8c). C'est le cas notamment de CuV_2O_6 (61) et de ZnV_2O_6 (62), bien que les auteurs ait décrit le polyèdre de coordinence dans ZnV_2O_6 comme étant bipyramidal à base triangulaire.

La structure de la variété haute température β de HgV_2O_6 est différente des précédentes (63). Le vanadium est bien au centre de bipyramides à base triangulaire très distordues, mais l'agencement de celles-ci se fait par l'intermédiaire de sommets communs.

CHAPITRE III

LES SYSTEMES BINAIRES MO-VO_2

(M = Cd, Ca, Sr, Ba)

A l'exception de quelques phases de type spinelle ou perovskite et des composés du sodium et du potassium préparés au laboratoire (64, 65), les hypovanadates sont peu nombreux et mal connus. Leur synthèse par réaction à l'état solide est souvent délicate en raison de la faible stabilité du vanadium +IV, dont la tendance à la dismutation en vanadium+V et+III est très marquée.

I - TRAVAUX ANTERIEURS

V. B. REUTER et K. MULLER avaient mis en évidence deux hypovanadates de cadmium $CdVO_3$ et CdV_3O_7 (66). Ces phases ont été préparées à 750°C par action des oxydes CdO et VO_2. Ces auteurs en donnent les spectres de diffraction X sans en préciser les données cristallographiques.

Le système $CaO-VO_2$ avait fait l'objet de plusieurs études.

W. RUDORFF, G. WALTER et H. BECKER avaient préparé la phase $CaVO_3$ de type perovskite cubique avec un paramètre a = 3, 76 Å. Selon ces auteurs celle-ci ne se formait qu'en présence de vapeur d'eau ou si la chaux était introduite dans le mélange réactionnel sous forme de carbonate de calcium (1).

Une variété orthorhombique de $CaVO_3$ préparée à 1300°C sous hélium avait été signalée par R. S. ROTH (4). Ses paramètres cristallins étaient a = 5, 326 Å, b = 7, 547 Å et c = 5, 352 Å.

Par action à 900°C de la chaux sur l'oxyde VO_2, J. DEDUIT mettait en évidence une variété cubique simple de $CaVO_3$, de paramètre a = 9, 30 Å, qui se transformerait en variété perovskite après recuit de huit

jours à la même température (67).

Récemment B. L. CHAMBERLAND et P. S. DANIELSON ont préparé également $CaVO_3$ par synthèse directe sous pression de 60-65 kb. Celui-ci est de type orthoferrite avec les paramètres a = 5,321 Å , b = 5,335 Å et c = 7,540 Å (68). D'après ces auteurs l'action de CaO sur VO_2 à 1000°C en tube scellé conduit à un mélange hétérogène.

Outre $CaVO_3$ J. DEDUIT mettait en évidence deux autres hypovanadates pour des rapports molaires CaO/VO_2 égaux à 1/2 et 1/3 (67) :

- CaV_2O_5 de symétrie quadratique, avec les paramètres a = 5,38 Å et c = 4,95 Å , qu'il obtenait toujours mélangée aux phases $CaVO_3$ de type cubique simple et CaV_3O_7.

- CaV_3O_7 à laquelle il attribuait en fait un domaine d'homogénéité dont les limites correspondaient à des rapports molaires CaO/VO_2 de 0,26 et de 0,42.

Le système binaire $SrO-VO_2$ a été peu étudié. B. L. CHAMBERLAND et P. S. DANIELSON ont uniquement montré l'existence de la phase $SrVO_3$ de type perovskite cubique (a = 3,8424 Å) préparée à 1000°C sous une pression de 60-65 kb à partir des oxydes SrO et VO_2 (68).

Par interaction à 1200°C des oxydes BaO et VO_2 sous pression de 60-65 kb, les mêmes auteurs ont signalé la formation dans le mélange réactionnel d'une phase $BaVO_3$ de symétrie hexagonale avec les paramètres a = 5,696 Å et c = 32,122 Å (68). A. FELTZ et S. SCHMALFUSS ont mis également en évidence $BaVO_3$ par action à 1200-1250°C de $Ba_4V_2O_9$ sur V_2O_3 : la symétrie est encore hexagonale, mais les paramètres a = 10,02 Å et c = 21,30 Å , différent de ceux de B. L. CHAMBERLAND et P. S. DANIELSON (69).

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) Le système $CdO-VO_2$

Nous avons retrouvé les deux phases $CdVO_3$ et CdV_3O_7 annoncées par V. B. REUTER et K. MULLER et mis en évidence une seconde variété allotropique de $CdVO_3$ obtenue sous pression.

a) Les phases $CdVO_3$ α et β

Une première variété de $CdVO_3$ a été isolée par réduction du métavanadate de cadmium CdV_2O_6 α par le cadmium métallique après deux traitements thermiques de 24 heures à 650°C, puis de 36 heures à 750°C. Nous l'appellerons α . Le spectre de diffraction X obtenu est en bon accord avec celui de V. B. REUTER et K. MULLER.

Comme nous le verrons plus loin de manière détaillée, $CdVO_3$ α se décompose vers 800°C avec volatilisation de cadmium métallique.

Nous avons pensé que l'influence de la pression aurait pour effet de stabiliser cette phase et nous permettrait d'obtenir des monocristaux pour effectuer une étude structurale. Des manipulations réalisées au laboratoire avec G. DEMAZEAU montrent que la phase $CdVO_3$ α s'est transformée en variété perovskite déformée après un traitement à 800°C sous une pression de 65 kb environ. Nous appellerons cette variété β .

La symétrie de $CdVO_3$ β est orthorhombique de type $GdFeO_3$ (70. 71).

Si a' est le paramètre de la maille perovskite cubique correspondante, les paramètres a, b et c de la maille perovskite orthorhombique s'en déduisent par les relations :

$a \neq b \neq a' \sqrt{2}$

$c = 2a'$

Les paramètres de $CdVO_3\beta$ affinés par indexation du spectre de poudre sont :

$a = 5,335 \pm 0,004$ Å

$b = 5,268 \pm 0,004$ Å

$c = 7,520 \pm 0,006$ Å

Les conditions d'existence du groupe d'espace Pbnm qui décrit la structure de type $GdFeO_3$ (h 0 1 : h + 1 = 2n, 0 k 1 : k = 2n) sont respectées.

L'indexation du spectre de diffraction X de $CdVO_3\beta$ est donnée au tableau XVII.

b) La phase CdV_3O_7

Nous avons préparé CdV_3O_7 à 750°C par action du cadmium métallique sur un mélange stoechiométrique des oxydes V_2O_5 et V_2O_3. Son spectre de diffraction X est identique à celui que donnent V. B. REUTER et K. MULLER. Nous l'avons indexé par isotypie avec CaV_3O_7 que nous étudierons plus loin. Les paramètres de la maille orthorhombique sont :

$a = 10,328 \pm 0,008$ Å

$b = 5,292 \pm 0,005$ Å

$c = 10,298 \pm 0,008$ Å

La densité expérimentale ($d_{obs.} = 4,44 \pm 0,04$) est en bon accord avec la densité théorique ($d_x = 4,45$) pour quatre motifs CdV_3O_7 par maille.

L'indexation du spectre X est donnée au tableau XVIII.

TABLEAU XVII

$CdVO_3$ β							
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	3,76	3,76	17	1 1 4	1,680	1,680	5
1 1 0	3,75	3,75	20	2 2 2	1,677	1,677	5
1 1 1	3,358	3,355	5	1 3 0	1,667	1,668	< 2
2 0 0	2,665	2,667	40	3 1 1	1,644	1,644	4
1 1 2	2,655	2,654	100	3 1 2	1,538	1,538	18
0 2 0	2,634	2,634	25	2 0 4		1,537	
-	2,514	-	2	0 2 4	1,531	1,530	9
1 2 1	2,254	2,253	2	1 3 2	1,525	1,525	15
2 0 2	2,175	2,176	10	2 2 3	1,502	1,501	< 2
0 2 2	2,156	2,157	10	3 1 3	1,399	1,398	< 2
-	2,116	-	< 2	4 0 0	1,334	1,334	10
1 1 3	2,084	2,084	2	2 2 4	1,328	1,327	8
0 0 4	1,882	1,880	16	0 4 0	1,316	1,317	4
2 2 0	1,875	1,874	25	4 2 0	1,189	1,190	4
2 2 1	1,824	1,819	2	1 1 6		1,189	
0 2 3	1,818	1,816	7	3 3 2	1,186	1,186	2
1 2 3	1,720	1,719	< 2				

TABLEAU XVIII

CdV_3O_7

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,15	5,164	36	4 0 3	2,062	2,063	10
0 0 2		5,149		3 2 2	1,942	1,943	10
1 1 0	4,71	4,710	24	2 2 3		1,942	
0 1 1		4,707		5 1 0	1,923	1,924	14
2 0 1	4,61	4,616	22	4 1 3		1,922	
2 1 0	3,69	3,696	5	4 2 0	1,848	1,849	24
2 0 2	3,65	3,646	17	4 2 1	1,817	1,819	16
2 1 1	3,475	3,478	50	1 2 4		1,816	
1 1 2		3,475		4 2 2		1,739	
2 1 2	3,001	3,002	100	1 3 0	1,738	"	7
2 0 3	2,861	2,859	12	0 3 1		"	
1 1 3	2,773	2,774	4	2 2 4		1,738	
0 2 0	2,646	2,646	26	4 1 4	1,723	1,724	12
4 0 0	2,582	2,582	19	6 0 0		1,721	
1 2 0	2,563	2,563	10	2 3 1	1,647	1,648	6
3 1 2	2,517	2,517	12	1 3 2		1,647	
2 1 3		2,515		2 0 6		1,629	
4 0 1	2,498	2,504	12	5 2 0	1,628	1,628	10
2 2 0	2,354	2,355	2	4 2 3		1,627	
0 2 2		2,353		1 1 6	1,611	1,612	11
4 1 0	2,315	2,320	14	4 0 5		1,610	
1 1 4	2,259	2,259	11	2 3 2	1,588	1,588	7
2 2 2	2,141	2,141	3	6 1 2	1,560	1,560	7
4 1 2	2,115	2,116	6	2 1 6	1,557	1,557	14
3 2 0	2,096	2,098	3				

c) Décomposition thermique des phases $CdVO_3\alpha$ et CdV_3O_7

Les phases $CdVO_3\alpha$ et CdV_3O_7 sont caractérisées par une faible stabilité thermique. La dégradation thermique effectuée sous courant d'azote R s'accompagne d'une volatilisation de cadmium qui se dépose sous forme de poudre grise très divisée sur les parois froides du tube laboratoire.

CdV_3O_7 se décompose dès 850°C. Le départ de cadmium entraîne la formation du pyrovanadate $Cd_2V_2O_7$ et de l'oxyde VO_2 suivant le schéma réactionnel :

$$3\ CdV_3O_7 \longrightarrow Cd_2V_2O_7 + 7\ VO_2 + Cd\uparrow$$

La dégradation thermique de la phase $CdVO_3\ \alpha$ débute vers 800°C. L'étude des diffractogrammes réalisés à divers stades de la décomposition montre qu'elle s'effectue en deux temps. Dans un premier temps vers 800°C le départ de cadmium métallique conduit à la formation du vanadate $Cd_2V_2O_7$ et de l'hypovanadate CdV_3O_7 selon la réaction :

$$7\ CdVO_3 \longrightarrow 2\ Cd_2V_2O_7 + CdV_3O_7 + 2\ Cd\uparrow$$

CdV_3O_7 se décompose à son tour vers 850°C selon le processus indiqué précédemment.

2) Le système $CaO-VO_2$

Quatre phases ont été mises en évidence dans le système $CaO-VO_2$: $CaVO_3$, CaV_2O_5, CaV_3O_7 et CaV_4O_9.

a) La phase $CaVO_3$

L'action de l'oxyde de calcium CaO sur VO_2 à des températures comprises entre 900°C et 1100°C ne permet pas d'isoler la phase $CaVO_3$.

A côté des raies intenses de $CaVO_3$ nous avons toujours observé sur les spectres X d'autres raies, en particulier celles de l'orthovanadate $Ca_3(VO_4)_2$. Ce phénomène correspond donc à une dismutation au moins partielle du vanadium +IV en vanadium +V et +III.

Par réduction à 720 ± 5°C du pyrovanadate $Ca_2V_2O_7$ sous courant d'hydrogène, nous obtenons la phase $CaVO_3$ avec une pureté de 95 % environ selon la réaction :

$$Ca_2V_2O_7 + H_2 \longrightarrow 2\,CaVO_3 + H_2O\uparrow$$

La phase $CaVO_3$ ainsi préparée est de type perovskite déformée. Les paramètres cristallins de la maille orthorhombique sont : a = 5,333 ± 0,004 Å, b = 5,340 ± 0,004 Å et c = 7,536 ± 0,006 Å ; ils sont voisins de ceux donnés par R. S. ROTH, puis par B. L. CHAMBERLAND et P. S. DANIELSON, et ne subissent pas de variations notables après un traitement thermique à 950°C sous pression de 60 kb. $CaVO_3$ est isotype de $CdVO_3$ β .

Une analyse thermogravimétrique de $Ca_2V_2O_7$ effectuée sous hydrogène ne révèle pas l'existence d'un palier net correspondant à la formation de $CaVO_3$. Il semble donc, comme l'ont montré B. L. CHAMBERLAND et P. S. DANIELSON, que la meilleure méthode pour préparer $CaVO_3$ soit l'interaction directe des oxydes sous pression, la pression ayant pour effet de stabiliser le vanadium +IV.

Il faut noter que le spectre X de la phase $CaVO_3$ de type cubique simple donné par J. DEDUIT présente de grandes analogies avec celui de l'orthovanadate de calcium $Ca_3(VO_4)_2$.

b) La phase CaV_2O_5

Nous n'avons pu isoler la phase CaV_2O_5 par synthèse directe à

partir des oxydes. A 900°C les diffractogrammes laissent apparaître outre un spectre que nous attribuons à CaV_2O_5 quelques raies supplémentaires de faible intensité dues à l'hypovanadate CaV_3O_7.

CaV_2O_5 se décompose en effet vers 900°C avec dismutation partielle du vanadium +IV suivant la réaction :

$$5\,CaV_2O_5 \longrightarrow 2\,CaV_3O_7 + Ca_3(VO_4)_2 + V_2O_3$$

Des traitements thermiques effectués à plus basse température, entre 600 et 800°C, pendant plusieurs jours ne permettent pas toutefois d'isoler CaV_2O_5 qui reste toujours accompagné de l'hypovanadate CaV_3O_7.

Le spectre de diffraction X de CaV_2O_5 s'indexe par isotypie avec la phase $Na_xV_2O_5$ α' $(0,70 \leqslant x \leqslant 1)$ mise en évidence par A. HARDY, J. GALY, A. CASALOT et M. POUCHARD (11) et dont la structure a été déterminée par J. GALY, A. CASALOT, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER (72). Les paramètres de la maille orthorhombique sont donnés au tableau XIX.

La règle d'extinction : (h k 0) h + k = 2n + 1 est respectée. Elle correspond aux groupes spatiaux Pmmn ou $P2_1mn$.

Notre spectre de diffraction X est différent de celui qu'attribue J. DEDUIT à CaV_2O_5. Ce dernier présente d'ailleurs de grandes analogies avec le spectre X de V_2O_3.

Les distances réticulaires relatives à CaV_2O_5 sont données au tableau XX avec les indexations correspondantes. Nous y avons ajouté à titre de comparaison celles de J. DEDUIT pour la même phase et celles de V_2O_3.

TABLEAU XIX

		V_2O_5 (57)	$Na_{0,02}V_2O_5$ ∝ (3)	NaV_2O_5 ∝' (3)	NaV_2O_4F ∝' (31)	CaV_2O_5
Paramètres (en Å)	a	11,51	11,516	11,329	11,318	11,347 ± 0,005
	b	3,563	3,565	3,612	3,609	3,605 ± 0,003
	c	4,369	4,370	4,791	4,802	4,892 ± 0,003
Groupe spatial		Pmmn	Pmmn	$P2_1mn$	Pmmn	Pmmn
Z		2	2	2	2	2

TABLEAU XX

CaV_2O_5 (présent travail)				CaV_2O_5 (Déduit)		V_2O_3	
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	d_{hkl} (Å)	I	d_{hkl} (Å)	I/I_o
0 0 1	4,89	4,89	68				
2 0 1	3,705	3,705	44	3,64	F	3,65	60
1 1 0	3,436	3,436	18				
3 0 1	2,992	2,992	90				
0 1 1	2,903	2,902	100				
4 0 0	2,836	2,837	12				
1 1 1	2,811	2,812	35				
3 1 0	2,609	2,610	72	2,69	F	2,70	80
0 0 2	2,447	2,446	20	2,48	TF	2,47	60
1 0 2	2,391	2,391	14				
3 1 1	2,303	2,302	6			2,32	18
2 0 2	2,246	2,246	3	2,18	m +	2,18	20
5 0 1	2,059	2,059	8				
3 0 2	2,054	2,054	6				
4 1 1	2,029	2,029	9			2,03	2
0 1 2	2,024	2,024	4				
1 1 2	1,996	1,993	10				
5 1 0	1,921	1,921	7				
2 1 2	1,907	1,906	30				
6 0 0	1,891	1,891	28				
4 0 2	1,853	1,852	17				
0 2 0	1,803	1,803	32	1,82	m	1,83	25
5 1 1	1,788	1,788	8				
6 0 1	1,764	1,764	10				
0 2 1	1,691	1,691	6	1,69	F	1,69	100
4 1 2	1,647	1,648	30				
2 2 1	1,621	1,621	10			1,61	2
6 1 1	1,584	1,584	18				
2 0 3	1,567	1,567	3				
3 2 1	1,544	1,544	18				

Filiation structurale de CaV_2O_5

Le tableau XIX montre l'évolution des paramètres des phases V_2O_5 (57), $Na_xV_2O_5\ \alpha$ pour x = 0,02 (3), $Na_xV_2O_5\ \alpha'$ pour x = 1 (3), $NaV_2O_4F\ \alpha'$ (31) et CaV_2O_5.

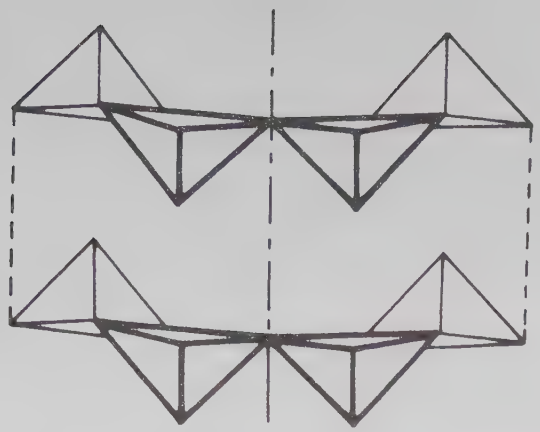
Nous avons représenté à la figure 9 la projection idéalisée de ces diverses phases sur le plan x O z.

Le vanadium y possède un environnement oxygéné qu'on peut assimiler à une bipyramide à base triangulaire. Ces bipyramides liées entre elles par une arête ou un sommet communs constituent des feuillets parallèles au plan x O y. Dans le réseau de $Na_xV_2O_5\ \alpha$ les atomes de sodium se placent entre les feuillets.

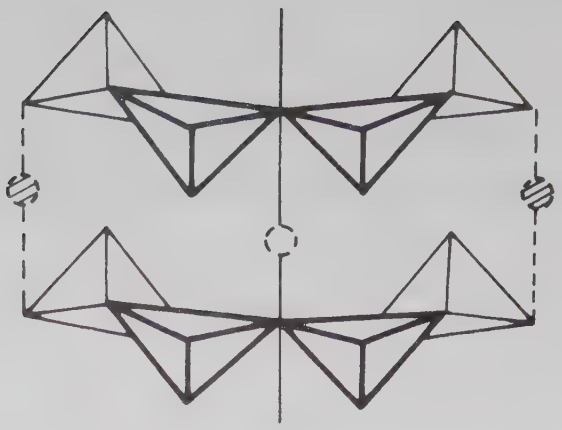
Dans $Na_xV_2O_5\ \alpha'$ qui est un semi-conducteur, pour la composition x = 1 la moitié des atomes de vanadium sont au degré d'oxydation +V, l'autre moitié au degré +IV. Il existe deux sites bipyramidaux bien distincts. Les auteurs ont formulé l'hypothèse que la bipyramide la plus volumineuse était occupée par le vanadium +IV et la plus petite par le vanadium +V. Le groupe spatial est $P2_1mn$, autrement dit les atomes de sodium qui étaient centrés sur le miroir dans $Na_xV_2O_5\ \alpha$ peuvent être plus délocalisés dans l'espace situé entre les feuillets $(V_2O_5)_n$.

Dans CaV_2O_5 et NaV_2O_4F le vanadium est au seul degré d'oxydation +IV. A. CARPY et J. GALY ont déterminé sur monocristal la structure cristalline de NaV_2O_4F (31). Ils ont montré que tous les sites bipyramidaux du vanadium étaient identiques et que le groupe spatial Pmmn était celui de V_2O_5 et de $Na_xV_2O_5\ \alpha$.

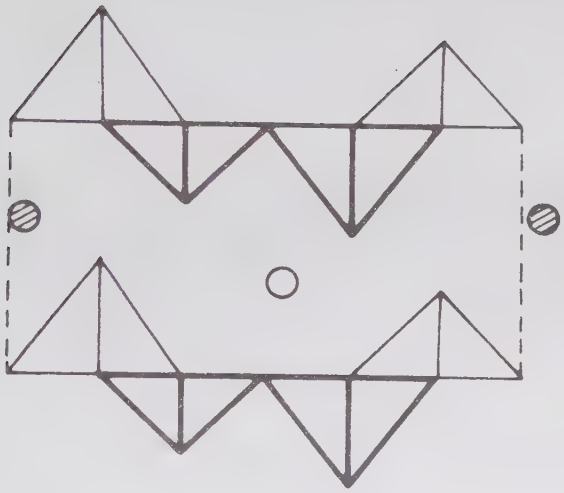
On peut donc raisonnablement admettre que la phase CaV_2O_5



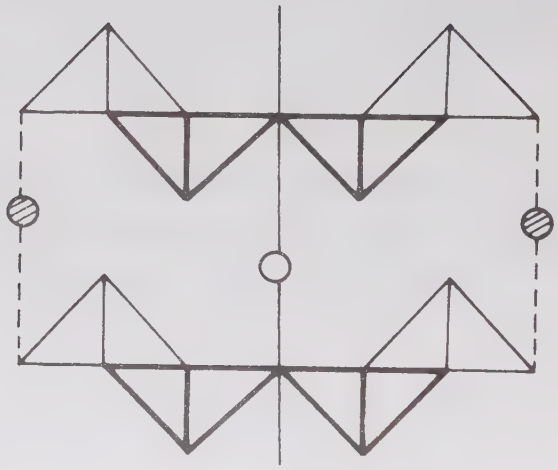
V_2O_5



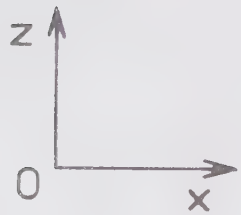
$Na_x V_2O_5$ α



$Na\ V_2O_5$ α′



NaV_2O_4F α′



○ Atomes en y = 0

⊜ Atomes en y = 1/2

Structures idéalisées des phases V_2O_5, $Na_x V_2O_5$ α et α′ et NaV_2O_4F α′

Fig. 9

est isotype de $Na_x V_2 O_5 \alpha$ et de NaV_2O_4F, le calcium étant localisé sur le miroir parallèle au plan y O z. Faute de monocristaux nous n'avons pas pu vérifier cependant cette hypothèse.

c) La phase CaV_3O_7

Nous avons préparé CaV_3O_7 à 900°C par synthèse directe à partir des oxydes CaO et VO_2.

Le domaine d'homogénéité annoncé par J. DEDUIT n'a pas été retrouvé. Le spectre de diffraction X donné par cet auteur est par ailleurs très incomplet (réflexions marquées d'un astérisque au tableau XXI).

CaV_3O_7 fond vers 1150°C et se décompose alors rapidement. Cependant lorsqu'on maintient CaV_3O_7 à la fusion dans une nacelle de platine et sous atmosphère d'argon pendant 15 minutes environ la décomposition n'est pas totale. Un refroidissement lent permet d'obtenir quelques cristaux. Nous avons pu isoler un monocristal de couleur brun foncé et de forme parallélipipédique de dimensions 0,02 mm x 0,03 mm x 0,05 mm.

Les diagrammes de Laüe révèlent une symétrie orthorhombique. Les diagrammes de Bragg et les rétigrammes effectués suivant l'axe Oy ont permis de préciser les paramètres cristallins :

$a = 10,459 \pm 0,008$ Å
$b = 5,295 \pm 0,005$ Å
$c = 10,382 \pm 0,008$ Å

Les conditions d'existence relevées sur les rétigrammes :

0 k l : $k + l = 2n$

h 0 l : $h = 2n$

sont compatibles avec les deux groupes spatiaux Pnam et $Pna2_1$.

La densité mesurée dans l'orthophtalate de diéthyle ($d_{obs.} = 3,52 \pm 0,03$) implique quatre motifs CaV_3O_7 par maille ($d_x = 3,53$).

Le tableau XXI donne l'indexation du spectre X de poudre.

CaV_3O_7 fera l'objet dans un prochain chapitre d'une détermination structurale détaillée.

d) La phase CaV_4O_9

CaV_4O_9 a été préparée à 750°C par interaction des oxydes CaO et VO_2. La réaction est complète après deux traitements thermiques de 18 heures.

CaV_4O_9 est une poudre bien cristallisée de couleur vert-clair qui se décompose vers 800°C en tube scellé sous vide suivant la réaction :

$$CaV_4O_9 \longrightarrow CaV_3O_7 + VO_2$$

La réaction résulte vraisemblablement d'une légère dissociation de CaV_3O_7 avec départ d'oxygène.

Des monocristaux de CaV_4O_9 ont été obtenus après un recuit de huit jours à 750°C suivi d'un refroidissement lent. Le monocristal choisi se présente sous forme d'une plaquette de très petites dimensions :
0,04 mm x 0,04 mm x 0,02 mm.

Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg déterminés suivant l'axe Oz, axe perpendiculaire à la plaquette, ont permis de déterminer la symétrie et les paramètres cristallins.

CaV_4O_9 cristallise dans le système quadratique avec les paramètres :

TABLEAU XXI

CaV_3O_7

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,25*	5,229	78	4 2 1	1,830	1,831	11
2 0 2	3,69	3,684	7	1 2 4	1,824	1,825	2
2 1 1	3,50*	3,503	27	5 1 2		1,822	
1 1 2		3,494		4 2 2	1,748*	1,751	10
2 1 2	3,023*	3,024	100	2 2 4		1,747	
0 1 3	2,902	2,897	14	1 3 0	1,740	1,740	9
2 0 3	2,886	2,886	2	0 3 1		"	
3 1 1	2,799	2,803	2	4 1 4		"	
0 2 0	2,651*	2,647	16	1 3 1	1,716*	1,716	2
4 0 0	2,614	2,615	7	6 0 2	1,651*	1,652	10
0 0 4	2,593	2,595	15	2 3 1		1,651	
4 0 1	2,533*	2,535	10	1 3 2		1,650	
2 1 3		2,534		4 0 5	1,625*	1,626	5
4 1 0	2,343	2,344	8	1 1 6		1,625	
4 1 1	2,285	2,287	5	5 2 1	1,621	1,621	5
4 1 2	2,136	2,137	7	2 3 2	1,592	1,592	5
4 0 3	2,085	2,086	5	6 1 2	1,575	1,577	12
3 2 2	1,951	1,953	4	3 3 0		1,575	
2 2 3		1,951		3 3 1	1,555	1,557	3
4 1 3	1,939*	1,941	6	6 0 3		"	
3 1 4		1,937		5 1 4		"	
0 1 5	1,930	1,933	5	1 3 3		1,555	
2 0 5		1,930		4 1 5		1,554	
0 2 4	1,854*	1,853	20				

$a = 8,333 \pm 0,005$ Å

$c = 5,008 \pm 0,003$ Å

La seule condition d'existence relevée sur les diagrammes de Weissenberg hk0 : h + k = 2n correspond aux groupes spatiaux P 4/n et P 4/nmm. . On peut remarquer toutefois sur les clichés de Weissenberg que $Ihk1 \neq I\bar{h}k1$, condition qui exclut le groupe P 4/nmm.

La densité mesurée par pycnométrie ($d_{obs.} = 3,63 \pm 0,04$) implique deux motifs CaV_4O_9 par maille ($d_x = 3,70$).

Le spectre de diffraction X avec son indexation est donné au tableau XXII.

La structure cristalline de CaV_4O_9 sera décrite dans un chapitre ultérieur.

3) Le système $SrO-VO_2$

Deux phases originales ont été mises en évidence dans le système $SrO-VO_2$: SrV_3O_7 et SrV_5O_{11}.

a) La phase SrV_3O_7

Préparée à 900°C par synthèse directe à partir des oxydes SrO et VO_2, la phase SrV_3O_7 est isotype de ses homologues du calcium et du cadmium. Les paramètres de la maille orthorhombique sont :

$a = 10,606 \pm 0,008$ Å

$b = 5,300 \pm 0,005$ Å

$c = 10,523 \pm 0,008$ Å

La densité expérimentale ($d_{obs.} = 3,94 \pm 0,03$) est en bon accord

TABLEAU XXII

CaV_4O_9

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 1	5,01	5,01	100	3 0 2	1,859	1,860	8
1 0 1	4,29	4,30	< 2	1 3 2	1,816	1,815	2
2 0 0	4,168	4,166	2	2 4 1	1,745	1,746	< 2
1 1 1	3,815	3,816	3	2 3 2	1,698	1,698	6
2 0 1	3,203	3,203	2	0 0 3	1,669	1,669	6
1 2 1	2,990	2,990	20	1 0 3	1,636	1,637	2
2 2 0	2,947	2,946	2	1 5 0		1,634	
1 3 0	2,635	2,635	7	1 1 3	1,605	1,606	< 2
2 2 1	2,540	2,539	2	3 4 1	1,581	1,581	2
0 0 2	2,505	2,504	48	5 0 1		"	
3 0 1	2,427	2,429	< 2	1 4 2	1,573	1,573	3
1 0 2	2,399	2,398	6	2 0 3	1,550	1,550	< 2
1 3 1	2,331	2,332	3	1 2 3	1,524	1,523	2
0 2 2	2,145	2,146	< 2	2 5 1	1,478	1,478	4
2 3 1	2,098	2,098	3	2 2 3	1,453	1,452	< 2
4 0 0	2,083	2,083	4	3 0 3	1,429	1,431	3
1 2 2	2,078	2,078	8	3 5 0		1,429	
4 0 1	1,923	1,923	< 2	1 3 3	1,410	1,410	5
2 2 2	1,907	1,908	2	3 4 2	1,386	1,387	< 2
2 4 0	1,863	1,863	5	5 0 2		"	

avec la densité théorique (d_x = 3,96) pour quatre motifs SrV_3O_7 par maille.

SrV_3O_7 comporte un point de fusion non congruent vers 1020°C.

Le tableau XXIII rassemble les distances réticulaires de SrV_3O_7 et les indexations correspondantes.

b) La phase SrV_5O_{11}

Nous avons préparé SrV_5O_{11} à 900°C par interaction des oxydes SrO et VO_2 après deux traitements thermiques de 18 heures. SrV_3O_7 semble se former intermédiairement.

SrV_5O_{11} se décompose vers 1000°C en tube scellé sous vide avec dismutation au moins partielle du vanadium +IV en vanadium +V et +III.

Après le traitement thermique à 900°C nous observons au sein de la masse cristalline la présence de cristaux sous forme de fines aiguilles noires. Nous avons entrepris la détermination des paramètres cristallins et de la symétrie du réseau.

Les clichés de Bragg et de Weissenberg d'une aiguille dont l'axe de croissance est Oz montrent que la symétrie est orthorhombique. Les paramètres de la maille élémentaire affinés par indexation du spectre de poudre sont :

$a = 15,772 \pm 0,008$ Å

$b = 16,927 \pm 0,008$ Å

$c = 2,881 \pm 0,002$ Å

La seule condition d'existence relevée sur les clichés de Weissenberg : hkl : h + k + l = 2n correspond à quatre groupes spatiaux possibles : I222, $I2_12_12_1$, Imm2 ou Immm.

TABLEAU XXIII

SrV_3O_7							
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,31	5,303	43	4 1 3	1,964	1,964	7
1 1 0	4,73	4,741	9	2 2 3		"	
2 0 1		4,735		2 0 5	1,957	1,956	8
0 1 1		4,733		0 1 5		"	
2 0 2	3,73	3,735	16	4 2 0	1,874	1,874	6
2 1 1	3,529	3,531	30	4 0 4	1,867	1,868	28
1 1 2		3,522		0 2 4		1,867	
2 1 2	3,050	3,053	100	4 2 1	1,845	1,845	10
2 0 3	2,927	2,926	5	5 1 2		1,844	
0 1 3		2,925		2 1 5	1,835	1,835	4
4 0 0	2,647	2,651	33	4 1 4	1,761	1,761	17
0 2 0		2,650		2 2 4		"	
0 0 4	2,631	2,631	16	2 3 0	1,674	1,676	6
4 0 1	2,571	2,571	14	6 0 2		1,675	
1 2 0				5 2 0	1,656	1,656	
3 1 2	2,563	2,567	17	6 1 1		"	5
2 1 3		2,561		2 3 1		1,655	
4 1 0	2,372	2,371	14	1 3 2	1,653	1,654	7
2 2 0		"		4 2 3		1,653	
4 1 1	2,314	2,313	5	3 2 4	1,649	1,651	8
2 2 1		"		4 0 5		1,648	
4 1 2	2,161	2,162	10	6 1 2	1,598	1,598	30
2 2 2		2,161		2 3 2		1,597	
4 0 3	2,116	2,115	10	2 1 6	1,588	1,589	8

La densité expérimentale ($d_{obs.}$ = 4, 49 ± 0, 04) implique quatre motifs SrV_5O_{11} par maille (d_x = 4, 48).

L'indexation du spectre de poudre est donnée au tableau XXIV.

4) Le système $BaO-VO_2$

Contrairement à ce que nous avions obtenu pour le cadmium, le calcium ou le strontium, aucun hypovanadate de baryum n'a pu être isolé dans nos conditions expérimentales. Quelle que soit la température, entre 900°C et 1100°C, nous avons toujours observé une dismutation au moins partielle du vanadium +IV en vanadium +V et +III. Ce phénomène avait été déjà observé par U. SPITSBERGEN et P. W. J. JANSEN (73).

CONCLUSIONS

La figure 10 donne l'ensemble des phases obtenues lors de l'étude des systèmes $MO-VO_2$ (M = Cd, Ca, Sr, Ba).

Les phases $CdVO_3$ et CdV_3O_7 se décomposent avec volatilisation de cadmium métallique, réaction qui revient à une oxydation partielle du vanadium +IV.

Dans les systèmes relatifs au calcium, au strontium ou au baryum, on observe une dismutation au moins partielle du vanadium +IV pour des rapports molaires $CaO/VO_2 > 1/2$, $SrO/VO_2 > 1/3$ et pour toutes les valeurs du rapport BaO/VO_2 dans un domaine de température compris entre 900 et 1100°C (partie hachurée sur la figure 10). Toutes les phases mises en évidence dans ces systèmes sont relativement peu stables ; leur décomposition s'accompagne généralement d'une dismutation du vanadium +IV.

TABLEAU XXIV

SrV_5O_{11}							
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
1 1 0	11,56	11,54	12	4 1 1	2,305	2,304	3
0 2 0	8,46	8,46	3	7 1 0	} 2,231	2,233	6
2 0 0	7,90	7,89	14	6 4 0	}	"	
1 3 0	5,32	5,31	3	0 5 1	2,194	2,193	8
0 4 0	4,23	4,23	6	5 0 1	2,127	2,127	8
4 0 0	3,945	3,943	10	7 3 0	2,091	2,092	3
3 3 0	3,840	3,846	< 2	2 8 0	2,043	2,043	4
2 4 0	3,740	3,729	2	8 0 0	1,972	1,971	< 2
4 2 0	3,575	3,574	8	8 2 0	} 1,919	1,920	4
1 5 0	3,310	3,310	35	5 7 0	}	1,919	
5 1 0	3,100	3,101	100	4 8 0	1,864	1,864	5
4 4 0	2,883	2,885	13	2 7 1	1,803	1,803	4
1 0 1	2,831	2,833	6	3 9 0	1,770	1,771	< 2
0 6 0	2,821	2,821	35	9 1 0	1,744	1,743	< 2
5 3 0	2,753	2,753	6	7 2 1	1,737	1,737	5
2 6 0	2,660	2,656	6	0 10 0	1,693	1,693	13
6 0 0	2,628	2,629	2	7 7 0	} 1,647	1,648	5
0 3 1	2,565	2,565	3	6 8 0	}	"	
6 2 0	2,509	2,510	3	3 8 1	1,622	1,622	6
2 3 1	2,440	2,439	10	8 1 1	1,619	1,619	6
3 2 1	2,422	2,420	8	10 0 0	1,577	1,577	16
1 7 0	2,388	2,390	< 2	8 3 1	1,563	1,563	4

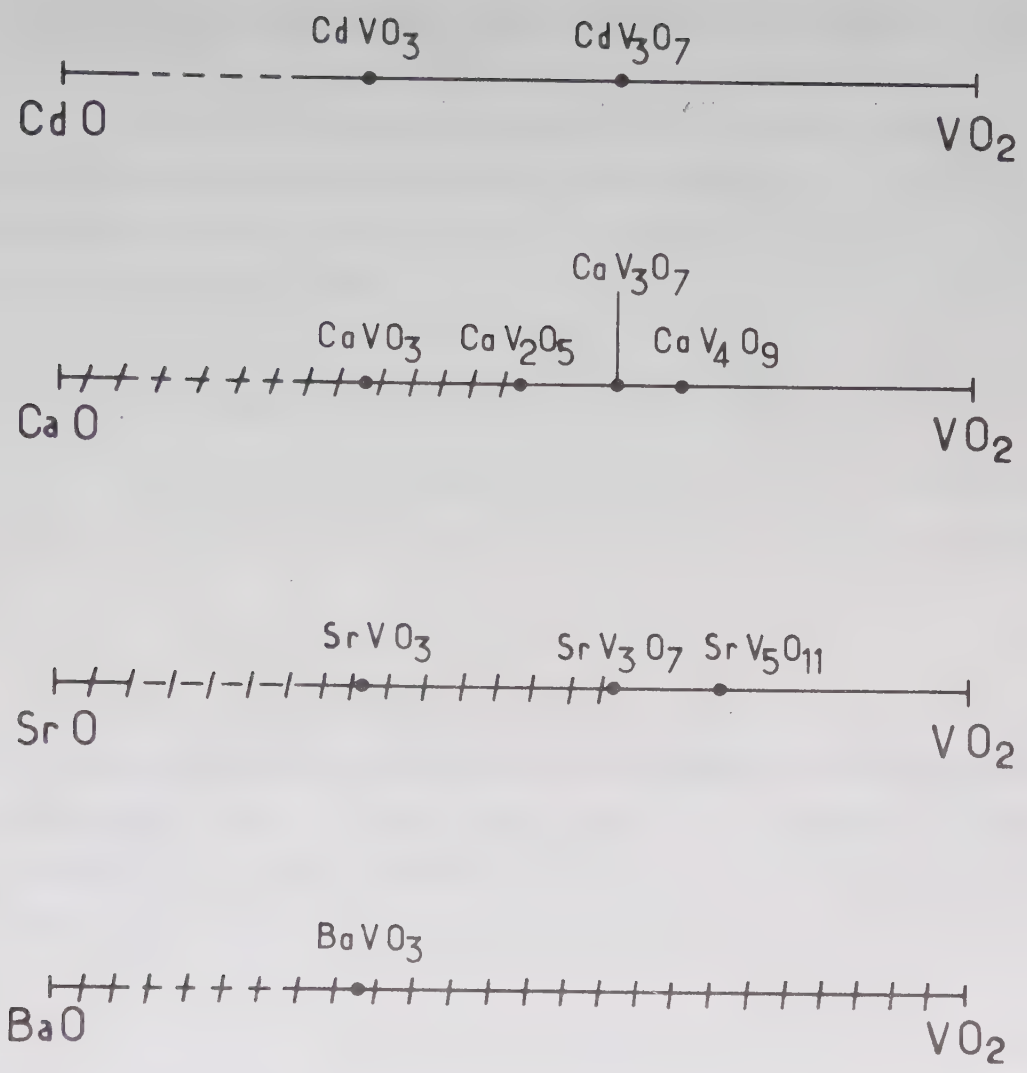

Cd VO3
Cd V3 O7
Cd O
VO2
Ca V3 O7
Ca VO3
Ca V2 O5
Ca V4 O9
Ca O
VO2
Sr VO3
Sr V3 O7
Sr V5 O11
Sr O
VO2
Ba VO3
Ba O
VO2

Fig. 10

III - ETUDE STRUCTURALE DES PHASES MV_3O_7 (M = Cd, Ca, Sr)

Nous avons vu précédemment que les phases CdV_3O_7, CaV_3O_7 et SrV_3O_7 de symétrie orthorhombique étaient isotypes. Il nous a semblé intéressant d'en déterminer la structure cristalline. Nous avons choisi l'hypovanadate CaV_3O_7 (74).

1) Structure cristalline de la phase CaV_3O_7

Nous avons vu que CaV_3O_7 cristallisait dans le système orthorhombique avec les paramètres a = 10,459 Å, b = 5,295 Å et c = 10,382 Å.

a) Détermination de la structure

Les intensités des diverses réflexions h k l obtenues à l'aide d'une chambre de Weissenberg intégrante ont été mesurées visuellement par comparaison avec une échelle photographique, préalablement étalonnée, puis ramenées à une même échelle (plans h 0 l à h 4 l et h k 0). Le rayonnement Kα utilisé provenait d'une anticathode de cuivre.

Les facteurs de diffusion relatifs au calcium, au vanadium et à l'oxygène sont tirés des Tables de W.H. Mc MASTER, N. KERR DEL GRANDE, J.H. MALLET et J.H. HUBBEL (75). Ceux du calcium et du vanadium ont été corrigés du facteur de dispersion anomale.

La correction par le facteur de Lorentz-polarisation a été effectuée. Les corrections d'absorption ont été négligées vu les faibles dimensions du cristal.

Les calculs ont été réalisés sur I B M 360-44 à l'aide de programmes mis au point par M. SAUX et J. GALY. Pour les derniers cycles d'affinement une adaptation du programme de W. R. BUSING, K. O. MARTIN et H. A. LEVY a été utilisée (76).

Nous avons vu que deux groupes spatiaux étaient possibles, l'un centrosymétrique Pnam, l'autre non centrosymétrique $Pna2_1$. Le test de E.R. HOWELLS, D.C. PHILIPPS et D. ROGERS (77) nous incitait à donner la préférence au groupe centrosymétrique Pnam.

La déconvolution de la fonction de Patterson P (u v w) a permis de déterminer les coordonnées réduites des atomes "lourds", le calcium et les deux atomes de vanadium.

Ca : position à 4 équivalents (4c) : x y 1/4
V_1 : " " 8 " (8d) : x y z
V_2 : " 4 " (4c) : x y 1/4

A l'aide de ces coordonnées réduites un calcul de facteurs de structure fait ressortir un assez bon accord entre ΣFo et ΣFc : R = 0,27.

Les coordonnées réduites des quatre atomes d'oxygène en positions indépendantes ont été déduites de la carte des densités électroniques obtenue par application de la méthode de l'atome lourd. Le facteur R s'abaisse alors à 0,14.

Un calcul effectué sur la base du groupe spatial non-centrosymétrique $Pna2_1$ donne une valeur de R égale à 0,15. Les atomes de calcium, de vanadium V_2 et d'oxygène O_4 ont alors tendance à se placer à la cote z = 1/4, c'est à dire sur un miroir perpendiculaire à l'axe z. Nous avons donc finalement retenu le groupe centrosymétrique Pnam.

b) Affinement de la structure

Après plusieurs cycles d'affinement à l'aide d'une méthode des blocs diagonaux le facteur R descend jusqu'à la valeur R = 0,085 pour l'ensemble des 347 réflexions hkl observées. Un calcul tenant compte des para-

mètres d'agitation anisotrope n'améliore pas ce résultat.

Finalement trois cycles d'affinement avec la matrice complète donnent un facteur R final de R = 0,081.

Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes sont donnés au tableau XXV, les distances interatomiques au tableau XXVI et les facteurs de structure observés et calculés au tableau XXVII.

c) Description de la structure

Nous avons représenté à la figure 11 la projection du réseau de CaV_3O_7 sur le plan x O z.

Chaque atome de vanadium est entouré de cinq atomes d'oxygène qui forment une pyramide à base carrée. Les pyramides VO_5 relatives aux atomes de vanadium V_1 et $V_{1'}$, qui mettent en commun l'arête $O_1 - O_{1''}$, forment des chaînes en zig-zag parallèles à l'axe Oy (fig. 12). La pyramide oxygénée entourant le vanadium V_2 relie ces chaînes par l'intermédiaire des arêtes $O_1 - O_2$ et $O_{1'} - O_{2'}$. On obtient ainsi des feuillets plissés de composition $(V_3O_7)_n^{2n-}$ parallèles au plan y Oz et se répétant dans la direction Ox avec une périodicité de a/2.

La figure 13 montre l'environnement oxygéné des atomes de vanadium V_1 et V_2. Quatre distances V-O varient de 1,95 à 1,98 Å ; la cinquième, beaucoup plus courte (1,57 ou 1,59 Å), correspond à la distance du vanadium à l'oxygène du sommet de la pyramide à base carrée.

Les atomes de calcium situés entre les feuillets assurent la cohésion de la maille. L'environnement oxygéné du calcium est un prisme

TABLEAU XXV

Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique dans CaV_3O_7

Atomes	x (σx)	y (σy)	z (σz)	B (A^2) (σB)	Position
Ca	0, 4156 (9)	0, 2011(18)	1/4	0, 76 (16)	(4 c)
V_1	0, 1876 (5)	0, 2170(9)	0, 0205 (5)	0, 68 (12)	(8 d)
V_2	0, 2111 (7)	0, 7082(15)	1/4	0, 64 (16)	(4 c)
O_1	0, 280 (2)	0, 474 (5)	0, 119 (2)	0, 84 (44)	(8 d)
O_2	0, 274 (2)	0, 951 (5)	0, 119 (3)	0, 73 (44)	(8 d)
O_3	0, 042 (2)	0, 232 (6)	0, 065 (2)	1, 18 (47)	(8 d)
O_4	0, 061 (4)	0, 698 (8)	1/4	1, 30 (74	(4 c)

TABLEAU XXVI

Distances interatomiques dans CaV_3O_7 (erreur maximale $\pm$ 0,03 Å).

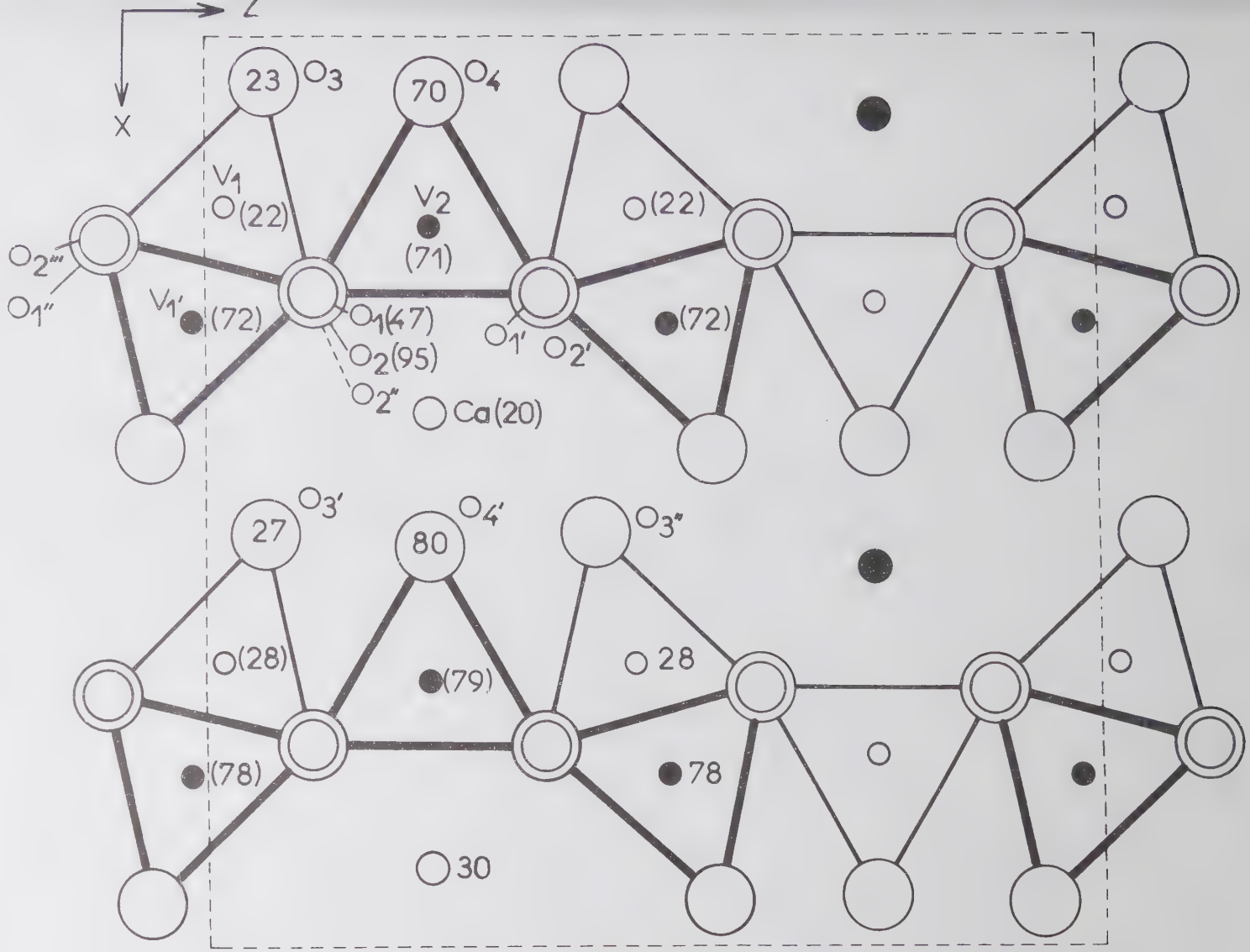
2 Ca - O_1	2,44	2 V_2 - O_1	1,97
2 Ca - $O_{2''}$	2,40	2 V_2 - O_2	1,98
2 Ca - $O_{3'}$	2,36	V_2 - O_4	1,57
Ca - $O_{4'}$	2,60	V_2 - $O_{4'}$	3,69
Ca - V_1	3,37	O_1 - $O_{2''}$	2,77
Ca - V_2	3,43	$O_{1''}$ - $O_{2'''}$	2,53
Ca - $V_{1'}$	4,06	O_1 - $O_{1''}$	2,55
V_1 - V_2	3,53	$O_{2''}$ - $O_{2'''}$	2,55
V_1 - $V_{1'}$	2,98	O_3 - O_1	2,85
$V_{1'}$ - V_2	3,00	O_3 - $O_{2''}$	2,90
V_1 - O_1	1,96	O_3 - $O_{2'''}$	2,95
V_1 - $O_{2''}$	1,96	O_3 - $O_{1''}$	2,99
V_1 - $O_{1''}$	1,97	2 O_1 - O_2	2,53
V_1 - $O_{2'''}$	1,95	2 O_1 - $O_{1'}$	2,72
V_1 - O_3	1,59	2 O_4 - O_1	2,91
V_1 - $O_{3'}$	3,74	2 O_4 - O_2	2,93

TABLEAU XXVII

H	K	L	FO	FC
10	0	0	159	147
8	0	0	247	244
6	0	0	35	40
4	0	0	167	189
2	0	1	14	11
4	0	1	67	77
6	0	1	95	96
8	0	1	59	53
10	0	1	42	35
12	0	2	15	10
8	0	2	88	87
6	0	2	209	234
2	0	2	119	110
0	0	2	51	40
2	0	3	77	68
4	0	3	169	182
6	0	3	78	84
8	0	3	92	94
10	0	3	147	139
10	0	4	149	134
8	0	4	199	209
6	0	4	56	56
4	0	4	83	84
2	0	4	39	35
0	0	4	332	299
2	0	5	147	134
4	0	5	235	235
6	0	5	215	243
8	0	5	19	25
10	0	5	77	60
8	0	6	19	23
6	0	6	154	168
4	0	6	49	41
2	0	6	97	84
0	0	6	152	137
2	0	7	147	136
4	0	7	57	52
6	0	7	42	51
8	0	7	33	31
10	0	7	93	84
8	0	8	88	90
6	0	8	48	52
4	0	8	48	45
2	0	8	197	179
0	0	8	309	286
2	0	9	69	65
4	0	9	196	204
6	0	9	104	116
6	0	10	64	72
2	0	10	36	36
0	0	10	97	92
2	0	11	62	62
2	0	12	25	24
0	0	12	70	73
4	1	11	43	41
3	1	11	29	33
2	1	11	155	154
1	1	11	33	29
0	1	11	109	105
1	1	10	19	23
2	1	10	101	96
4	1	10	39	41
6	1	10	62	67
8	1	9	82	80
4	1	9	72	70
0	1	9	89	83
1	1	8	27	23
2	1	8	62	61
4	1	8	103	105
5	1	8	19	16
6	1	8	41	45
7	1	8	23	25
8	1	8	67	69
8	1	7	95	103
7	1	7	39	38
6	1	7	100	109
4	1	7	90	84
3	1	7	39	39
2	1	7	195	180
1	1	7	41	39
0	1	7	212	184
1	1	6	48	41
2	1	6	213	196
3	1	6	43	39
4	1	6	139	136
6	1	6	118	129
7	1	6	37	43
8	1	6	110	118
10	1	6	76	69
9	1	5	27	22
8	1	5	73	78
4	1	5	66	65
3	1	5	34	32
2	1	5	70	63
0	1	5	156	140
1	1	4	38	33
2	1	4	28	26
3	1	4	14	14
4	1	4	182	183
7	1	4	30	35
8	1	4	109	115
9	1	4	19	20
10	1	4	75	65
8	1	3	83	88
7	1	3	26	26
6	1	3	87	98
4	1	3	129	126
3	1	3	44	44
2	1	3	122	108
1	1	3	47	37
0	1	3	259	223
1	1	2	93	82
2	1	2	354	379
3	1	2	53	55
4	1	2	133	144
5	1	2	31	37
6	1	2	235	263
7	1	2	59	60
8	1	2	101	114
10	1	2	89	84
11	1	2	21	24
12	1	1	105	85
6	1	1	31	31
4	1	1	89	105
3	1	1	35	43
2	1	1	138	150
1	1	1	15	15
2	1	0	36	43
3	1	0	31	33
4	1	0	165	189
5	1	0	51	53
6	1	0	79	83
7	1	0	27	27
8	1	0	158	149
9	1	0	24	24
10	1	0	69	62
12	1	0	142	113
10	2	0	122	108
9	2	0	111	121
8	2	0	232	220
7	2	0	74	71
6	2	0	81	73
4	2	0	35	44
3	2	0	54	69
1	2	0	83	117
0	2	0	358	373
2	2	1	54	61
3	2	1	43	53
4	2	1	135	162
5	2	1	106	115
6	2	1	170	168
7	2	1	42	43
8	2	1	44	43
9	2	1	28	31
10	2	1	104	87
11	2	1	62	50
8	2	2	86	80
7	2	2	72	73
6	2	2	172	185
5	2	2	66	73
3	2	2	51	52
2	2	2	68	64
1	2	3	54	5
2	2	3	126	116
4	2	3	33	34
5	2	3	24	25
6	2	3	34	41
10	2	3	49	47
11	2	3	44	34
10	2	4	142	123
9	2	4	94	88
8	2	4	146	147
7	2	4	27	25
5	2	4	43	49

TABLEAU XVII (suite)

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	2	4	80	77	3	3	7	89	87	9	3	0	74	67
3	2	4	50	42	2	3	7	11[illegible]	101	10	3	[illegible]	66	61
2	2	4	268	236	1	3	7	89	82	9	4	[illegible]	154	137
1	2	4	236	201	0	3	7	117	111	8	4	[illegible]	114	104
0	2	4	492	454	1	3	6	99	86	7	4	[illegible]	69	63
2	2	5	75	71	2	3	6	119	113	6	4	[illegible]	19	22
3	2	5	48	46	3	3	6	96	93	5	4	0	67	68
4	2	5	127	129	4	3	6	103	103	4	4	0	50	54
5	2	5	90	91	5	3	6	50	52	3	4	[illegible]	50	56
6	2	5	119	131	7	3	6	96	102	2	4	[illegible]	89	109
8	2	5	41	36	8	3	6	75	75	1	4	0	235	283
8	2	6	19	21	9	3	5	49	39	0	4	[illegible]	244	257
6	2	6	108	120	8	3	5	59	62	4	4	1	31	29
5	2	6	57	56	5	3	5	19	17	5	4	1	87	89
3	2	6	50	50	4	3	5	39	42	6	4	1	31	34
2	2	6	105	95	3	3	5	74	71	8	4	2	67	59
0	2	6	60	55	2	3	5	45	42	7	4	2	101	98
1	2	7	26	30	1	3	5	13	16	6	4	2	75	80
2	2	7	74	70	0	3	5	89	78	5	4	2	79	84
5	2	7	37	36	1	3	4	57	46	3	4	2	56	62
6	2	7	28	30	3	3	4	60	52	2	4	2	30	35
8	2	7	48	50	4	3	4	108	115	0	4	2	71	63
9	2	7	41	45	5	3	4	70	78	1	4	3	47	44
8	2	8	98	88	7	3	4	52	58	2	4	3	23	27
4	2	8	46	44	8	3	4	53	57	4	4	3	42	46
2	2	8	39	43	9	3	4	47	41	5	4	3	74	86
1	2	8	59	54	8	3	3	51	53	7	4	3	29	33
0	2	8	114	106	7	3	3	73	74	8	4	3	44	46
2	2	9	76	72	6	3	3	44	48	8	4	4	90	85
3	2	9	69	67	4	3	3	78	82	7	4	4	69	68
4	2	9	194	195	3	3	3	100	100	6	4	4	40	42
5	2	9	94	97	2	3	3	93	86	3	4	4	28	34
6	2	9	113	127	1	3	3	105	91	2	4	4	50	46
7	2	9	32	22	0	3	3	163	145	1	4	4	141	131
5	2	10	36	39	1	3	2	161	145	0	4	4	108	107
4	2	10	29	24	2	3	2	205	202	2	4	5	61	59
1	2	10	44	43	3	3	2	112	122	3	4	5	93	91
0	2	10	100	101	4	3	2	95	113	4	4	5	81	83
1	2	11	26	26	5	3	2	75	86	5	4	5	142	158
2	2	11	76	76	6	3	2	154	162	6	4	5	90	97
3	2	11	37	35	7	3	2	132	130	7	4	5	60	59
1	3	10	51	51	8	3	2	57	56	7	4	6	58	6[illegible]
2	3	10	55	56	10	3	2	58	56	6	4	6	49	6[illegible]
3	3	10	38	40	9	3	1	26	23	5	4	6	77	85
4	3	9	33	38	7	3	1	19	23	3	4	6	39	44
3	3	9	23	23	6	3	1	19	23	2	4	6	31	25
2	3	9	28	28	4	3	1	36	41	1	4	6	34	34
1	3	9	36	36	2	[illegible]	1	54	64	1	4	7	52	54
0	3	9	63	63	1	3	1	15	16	2	4	7	57	55
1	3	8	55	55	0	3	1	24	20	3	4	7	5[illegible]	47
4	3	8	53	53	1	3	0	30	39	4	4	7	33	36
5	3	8	23	23	2	3	0	35	47	6	4	7	28	34
6	3	8	34	34	3	3	0	34	41	3	4	8	33	38
7	3	8	68	70	4	3	0	89	99	2	4	8	85	83
8	3	7	41	40	5	3	0	74	80	1	4	8	155	145
7	3	7	70	69	6	3	0	57	53	0	4	8	97	93
6	3	7	73	80	7	3	0	81	76	2	4	9	33	38
4	3	7	42	39	8	[illegible]	0	111	101					



Projection de la structure de CaV_3O_7 sur le plan xOz

Fig. 11

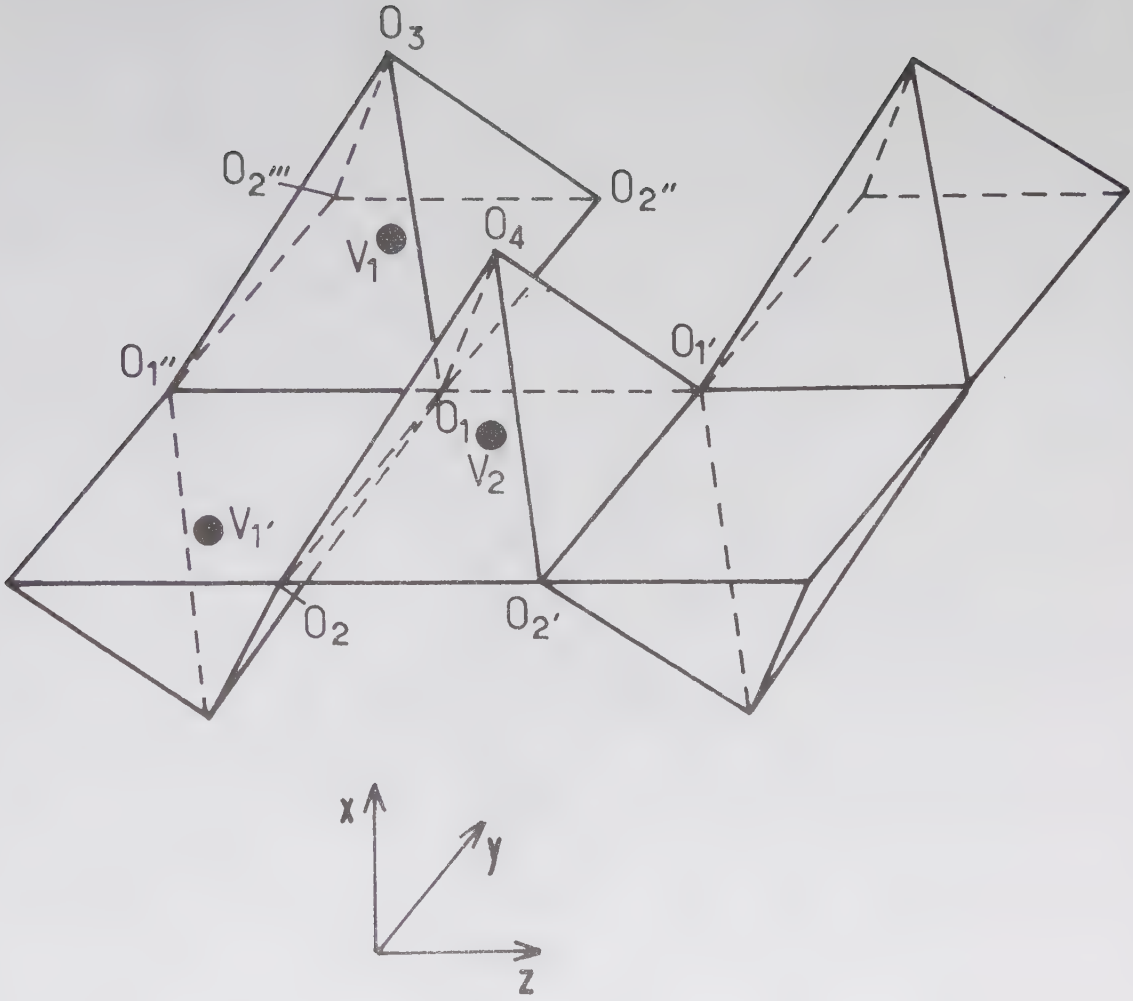
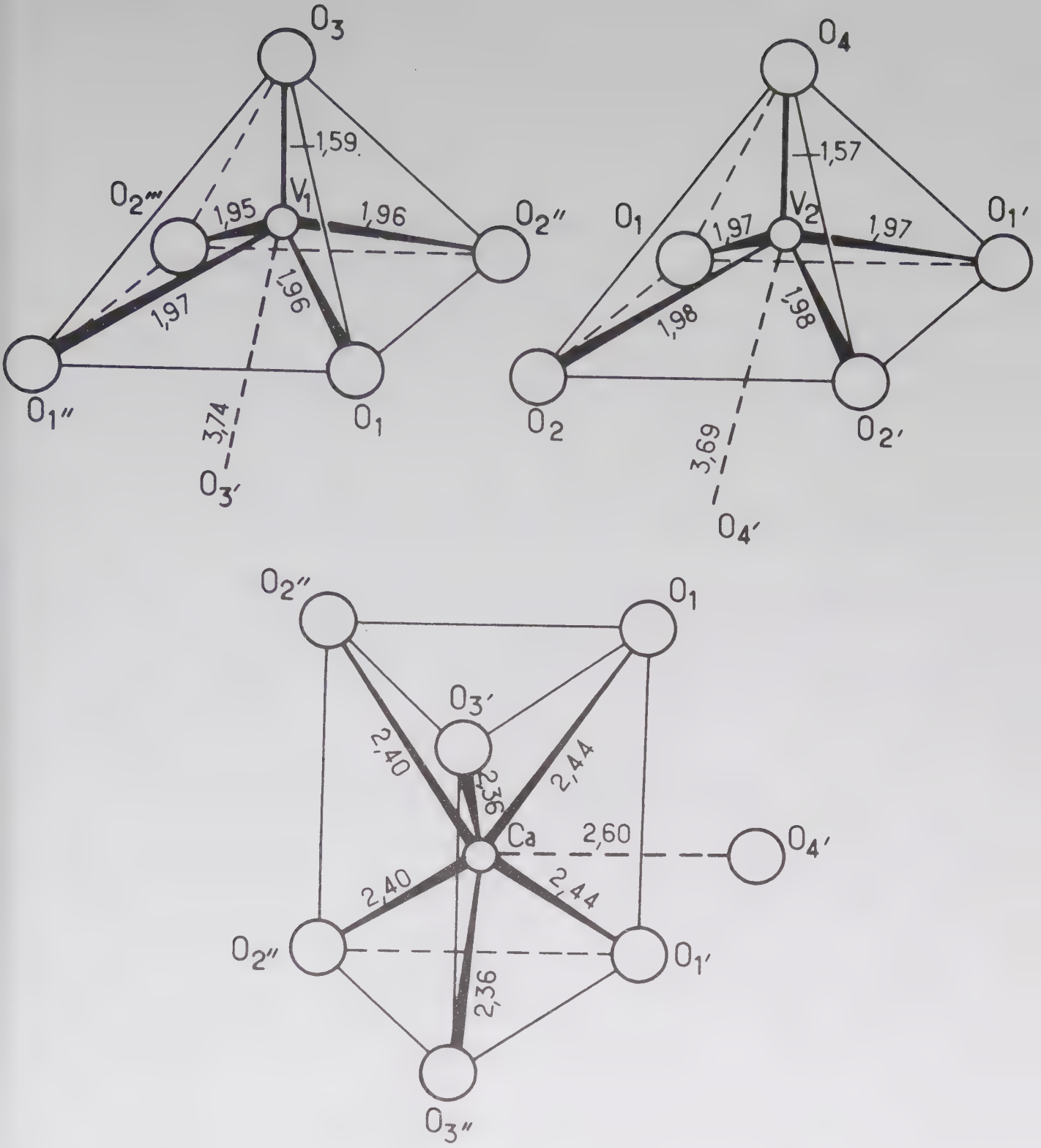


Fig. 12



Environnement oxygéné du vanadium et du calcium dans $Ca\,V_3O_7$ (distances en Å)

Fig. 13

à base triangulaire dont l'axe est parallèle à Oz comme le montre la figure 13. Les distances Ca-O sont comprises entre 2,36 et 2,44 Å ; elles sont sensiblement égales à la somme des rayons ioniques $r_{Ca^{2+}} + r_{O^{2-}} = 2,39$ Å en prenant $r_{Ca^{2+}} = 0,99$ Å et $r_{O^{2-}} = 1,40$ Å selon L. H. AHRENS (54). Un septième atome d'oxygène $O_{4'}$ se trouve à une distance légèrement plus longue ($Ca\text{-}O_{4'} = 2,60$ Å).

La figure 14 représente une vue schématique de la structure.

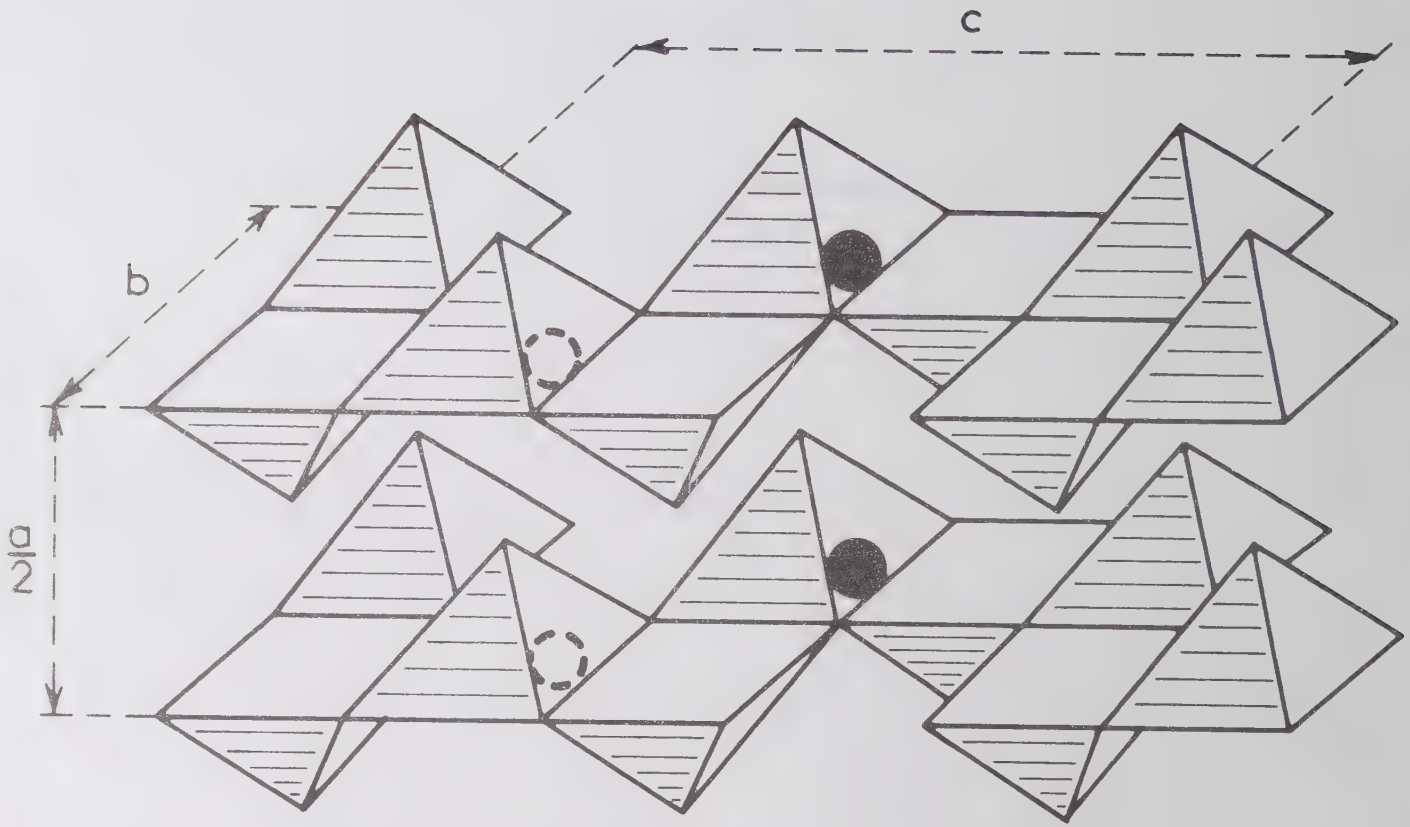
Nous avons eu connaissance récemment d'une publication de A. KUTOGLU et S. SCHULIEN à propos de la structure cristalline de l'hypovanadate CaV_3O_7 (78). Les résultats qu'annoncent ces auteurs sont en accord avec les nôtres.

2) Discussion sur les hypovanadates MV_3O_7

Connaissant la structure de CaV_3O_7 nous pouvons en tirer quelques conclusions quant à celle de ses homologues CdV_3O_7 et SrV_3O_7.

A titre de comparaison nous avons groupé au tableau XXVIII les données radiocristallographiques relatives aux phases MV_3O_7 (M = Cd, Ca, Sr) ainsi qu'à la solution solide $Ca_{1-x}Sr_xV_3O_7$.

La structure permet de comprendre que le paramètre b est identique dans les trois cas ; il correspond à l'enchaînement selon l'axe Oy des pyramides oxygénées entourant V_1. L'augmentation des paramètres a et c lorsqu'on passe du calcium au strontium s'explique par leur différence de taille : $r_{Ca^{2+}} = 0,99$ Å et $r_{Sr^{2+}} = 1,12$ Å d'après L. H. AHRENS (54). Le strontium en s'insérant entre les feuillets écarte ceux-ci, provoquant une augmentation du paramètre a ; il repousse également les oxygènes $O_{3'}$ et $O_{3''}$ redressant ainsi les feuillets en entraînant un allongement du paramètre c.



Vue idéalisée de $Ca\,V_3O_7$ en perspective

Fig. 14

TABLEAU XXVIII

	CaV_3O_7	$Ca_{1-x}Sr_xV_3O_7$		SrV_3O_7	CdV_3O_7
		x = 0, 40	x = 0, 70		
Paramètres (en Å) a	10, 459 ± 0, 008	10, 474 ± 0, 008	10, 510 ± 0, 008	10, 606 ± 0, 008	10, 328 ± 0, 008
b	5, 295 ± 0, 005	5, 296 ± 0, 005	5, 296 ± 0, 005	5, 300 ± 0, 005	5, 292 ± 0, 005
c	10, 382 ± 0, 008	10, 451 ± 0, 008	10, 496 ± 0, 008	10, 523 ± 0, 008	10, 298 ± 0, 008
V (en $Å^3$)	574, 9	579, 7	584, 2	591, 5	562, 8
$d_{obs.}$	3, 52 ± 0, 03			3, 94 ± 0, 03	4, 44 ± 0, 04
$d_{x.}$	3, 53	3, 71	3, 85	3, 96	4, 45
Z	4	4	4	4	4
Groupe spatial	Pnam	$Pna2_1$	$Pna2_1$	$Pna2_1$	$Pna2_1$

Nous avons schématisé à la figure 15 les projections des feuillets $(V_3O_7)_n^{2n-}$ de CaV_3O_7 sur le plan x O z. L'angle α que forment entre elles les bases oxygénées des pyramides centrées sur V_1 et V_2 diminue lorsque la taille du cation inséré augmente. A partir de la valeur moyenne $(O\text{-}O)_m$ de deux des arêtes qui constituent la base des pyramides relatives à V_1 et V_2 (fig. 12 et 15) :

$$(O\text{-}O)_m = \frac{(O_{1''} - O_1) + (O_1 - O_{1'})}{2} = 2,63 \text{ Å}$$

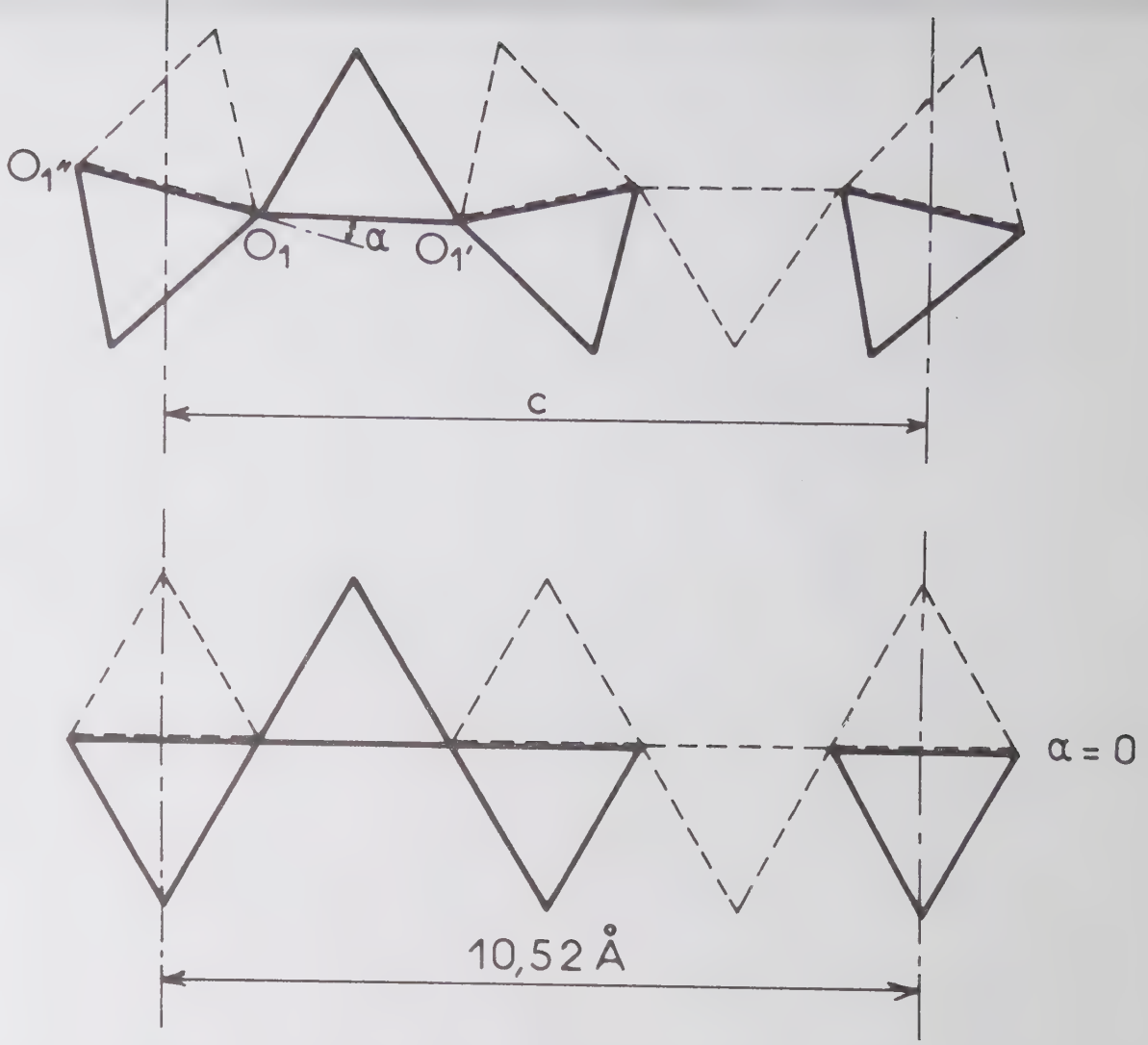
et de l'angle α , on peut exprimer le paramètre c par la relation :

$$c = 4\,(O\text{-}O)_m \cos \alpha = 10,52 \cos \alpha \text{ Å}$$

Pour CaV_3O_7, c = 10,382 Å, d'où un angle α de l'ordre de 10°. La valeur maximale du paramètre c correspondra à $\alpha = 0°$, soit $c_{max.} = 10,52$ Å. Or le paramètre c pour la phase SrV_3O_7 est de 10,523 Å, valeur proche de $c_{max.}$; le feuillet formé des pyramides oxygénées n'est plus plissé. On peut raisonnablement imaginer que l'introduction d'un cation plus volumineux, comme le baryum, entraînera l'éclatement de la maille. Effectivement la phase BaV_3O_7 n'existe pas et les essais en vue de substituer quelques atomes de baryum au cadmium, au calcium ou au strontium n'ont pas abouti.

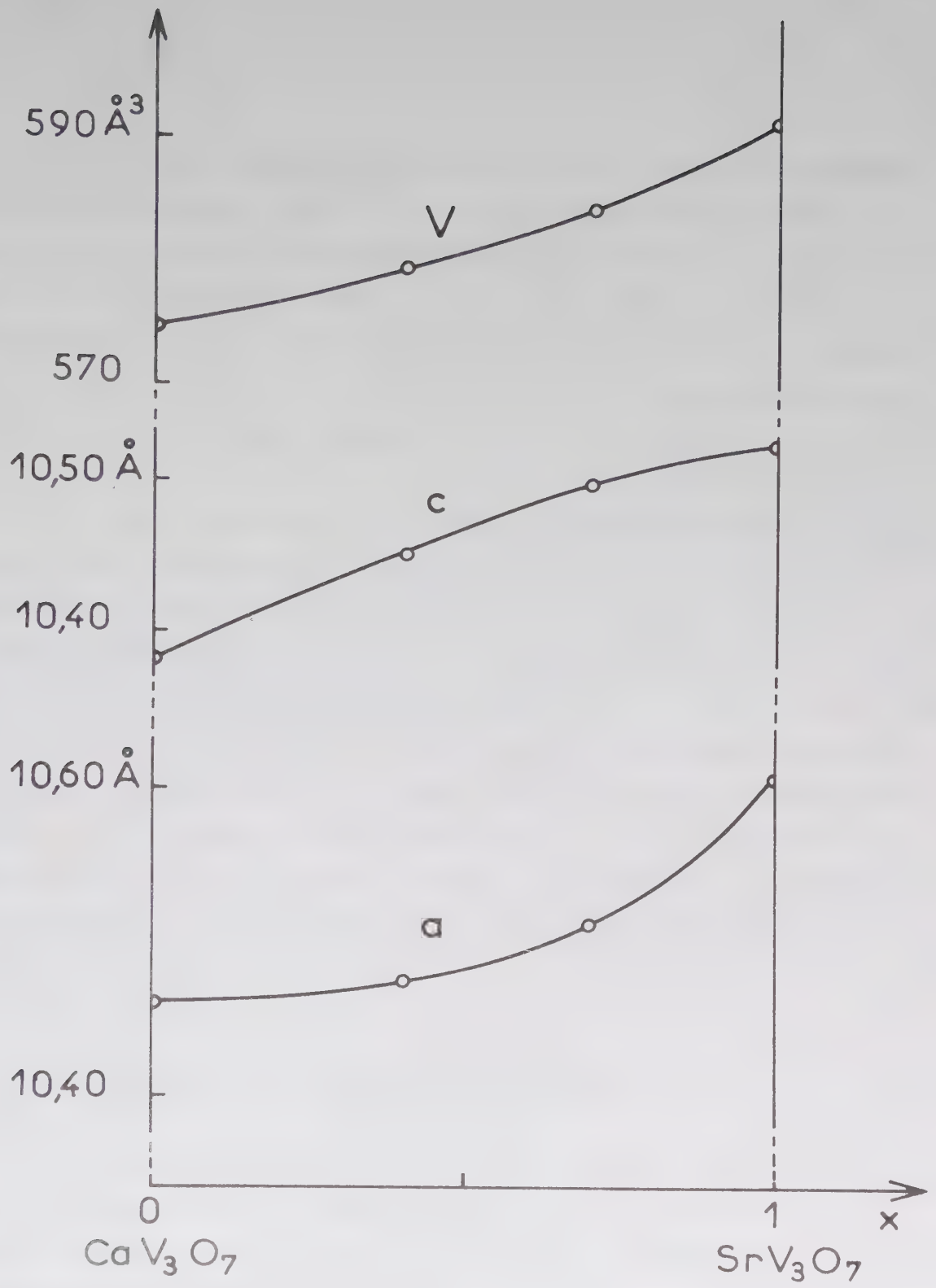
Nous avons préparé la solution solide $Ca_{1-x}Sr_xV_3O_7$ à 900°C par interaction des hypovanadates CaV_3O_7 et SrV_3O_7. L'évolution des paramètres de cette solution solide, donnée à la figure 16, confirme ces conclusions. Le paramètre a croît continuement en fonction de x alors que c tend manifestement vers une valeur limite: c = 10,52 Å.

Dans le cas du cadmium, les valeurs des paramètres a et c sont sensiblement plus faibles que celles obtenues pour CaV_3O_7. Ce résultat peut être attribué au caractère plus polarisant du cadmium, de taille proche cependant de celle du calcium. Les ions cadmium entraînent un accroissement de l'angle de plissage α .



Feuillets $(V_3 O_7)_n^{2h}$ dans $Ca V_3 O_7$ en projection sur le plan x O y

Fig. 15



Variation des paramètres de la solution solide $Ca_{1-x}Sr_xV_3O_7$

Fig. 16

Il nous a semblé intéressant de tester le caractère piézoélectrique des phases MV_3O_7 (M = Cd, Ca, Sr) et de la solution solide $Ca_{1-x}Sr_xV_3O_7$. Le test de piézoélectricité est négatif dans le cas de CaV_3O_7 ; ce fait est en accord avec l'étude structurale qui avait permis de retenir sans ambiguité le groupe spatial Pnam. Ce test est positif en revanche pour toutes les autres phases ; leur structure est donc non-centrosymétrique et le groupe spatial sera alors $Pna2_1$.

Cet abaissement de symétrie est surprenant puisqu'il concerne aussi bien le strontium que le cadmium dont l'influence sur la structure de CaV_3O_7 est opposée. Il pourrait s'expliquer cependant par une distorsion au niveau de l'ensemble $Ca\text{-}O_{4'}\text{-}V_{2'}$, $O_{4'}$ étant le septième atome du polyèdre de coordinence entourant le calcium (fig. 11 et 13). Dans le cas du strontium la distance $Sr\text{-}O_{4'}$ diminue fortement si les six autres distances Sr-O restent sensiblement égales à la somme des rayons ioniques comme dans CaV_3O_7. Il s'en suit que les trois atomes Sr, $O_{4'}$ et $V_{2'}$ ne peuvent plus coexister dans le miroir perpendiculaire à l'axe Oz en z = 1/4, entraînant ainsi le passage au groupe spatial $Pna2_1$. Dans le cas du cadmium nous ne proposons pas d'explication.

IV - STRUCTURE CRISTALLINE DE LA PHASE CaV_4O_9

Nous avons vu précédemment que CaV_4O_9 cristallisait dans le système quadratique avec le groupe spatial P 4/n et les paramètres : a = 8,333 Å et c = 5,008 Å. Nous avons entrepris de déterminer la structure cristalline de cet hypovanadate (79).

a) Détermination de la structure

Les intensités des diverses réflexions hkl ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique ENRAF NONIUS CAD3. Les réflexions

retenues satisfont au test portant sur l'intensité mesurée $I > 6\sigma(I)$. La radiation $K\alpha$ utilisée était celle d'une anticathode de molybdène rendue monochromatique grâce à une lame de graphite.

Les facteurs de diffusion relatifs au calcium, au vanadium et à l'oxygène ont été tirés ou extrapolés à partir des Tables de W.H. Mc MASTER et al. (75). La correction par le facteur de Lorentz-polarisation a été effectuée. Nous avons négligé les corrections d'absorption compte tenu des faibles dimensions du cristal.

La déconvolution de la fonction de Patterson P(u, v, w) a permis de déterminer les coordonnées des deux atomes "lourds" en positions indépendantes, le calcium et le vanadium :

Ca : positions (2c) : 1/4 1/4 z
V : " (8g) : x y z

A partir de ces coordonnées réduites, un calcul de facteurs de structure donne un assez bon accord entre ΣFo et ΣFc. Le facteur de reliabilité R est égal à 0,24.

Les coordonnées réduites des trois atomes d'oxygène O_1, O_2 et O_3 en positions indépendantes ont été déduites de la carte de densité électronique $\rho(x\ y\ z)$ obtenue par application de la méthode de l'atome lourd. Le facteur R devient égal à 0,09. Les oxygènes O_1 et O_2 occupent des positions x y z à 8 équivalents (8g) et O_3 une position particulière 1/4 3/4 1/2 à 2 équivalents (2b).

b) Affinement de la structure

Après plusieurs cycles d'affinement à l'aide d'une méthode utilisant les blocs diagonaux le facteur R prend la valeur 0,038 pour l'ensemble

des 268 réflexions h k l mesurées.

Les coordonnées réduites des atomes et les facteurs d'agitation thermique isotrope sont donnés au tableau XXIX, les distances interatomiques au tableau XXX et les facteurs de structure observés et calculés au tableau XXXI.

c) Description de la structure

Nous avons représenté à la figure 17 la projection du réseau de CaV_4O_9 sur le plan x O y.

Chaque atome de vanadium est entouré de cinq atomes d'oxygène formant une pyramide à base carrée déformée. Les sommets de ces pyramides occupent des positions alternées par rapport à un plan oxygéné parallèle à x O y formé par la mise en commun d'arêtes de base ; cet arrangement donne naissance à des feuillets de composition $(V_4O_9)_n^{2n-}$. Dans ces feuillets les pyramides sont groupées par quatre suivant les directions [310] et [1$\bar{3}$0]. Les distances $V-O_1$ comprises entre 1,95 et 2,03 Å sont nettement plus longues que la distance du vanadium au sommet de la pyramide ($V-O_2$ = 1,61 Å). Elles sont d'ailleurs très voisines de celles observées dans l'hypovanadate CaV_3O_7. Un sixième atome d'oxygène O_2, est beaucoup plus éloigné du vanadium ($V-O_{2'}$ = 3,78 Å) impliquant bien pour celui-ci un environnement non pas octaédrique, mais pyramidal à base carrée.

La coordinence du calcium est 8. Il s'insère entre les feuillets de composition $(V_4O_9)_n^{2n-}$. Les atomes d'oxygène liés au calcium se répartissent en nombre égal entre deux feuillets successifs ; l'environnement oxygéné forme un antiprisme d'Archimède à base carrée. Il est représenté à la figure 18. Les distances Ca-O sont pratiquement égales (2,44 et 2,45 Å), mais elles sont légèrement supérieures à celles observées dans CaV_3O_7 où la coordinence du calcium était seulement de [6 + 1]. Cet environnement du calcium se retrouve en fait dans le vanadate hydraté $Ca(VO_3)_2, 2H_2O$ (80).

TABLEAU XXIX

Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique des atomes dans CaV_4O_9

Atomes	x (σ x)	y (σ y)	z (σ z)	B ($Å^2$) (σB)	Positions
Ca	1/4	1/4	0, 1674 (14)	0, 65 (11)	(2 c)
V	0, 1584 (3)	0, 5366 (3)	0, 6256 (5)	0, 33 (4)	(8 g)
O_1	0, 044 (2)	0, 357 (2)	0, 464 (2)	0, 58 (18)	(8 g)
O_2	0, 177 (2)	0, 499 (2)	0, 939 (2)	1, 01 (20)	(8 g)
O_3	1/4	3/4	1/2	0, 66 (40)	(2 b)

TABLEAU XXX

Distances interatomiques dans CaV_4O_9 (erreur maximale $\pm$ 0, 02 Å)

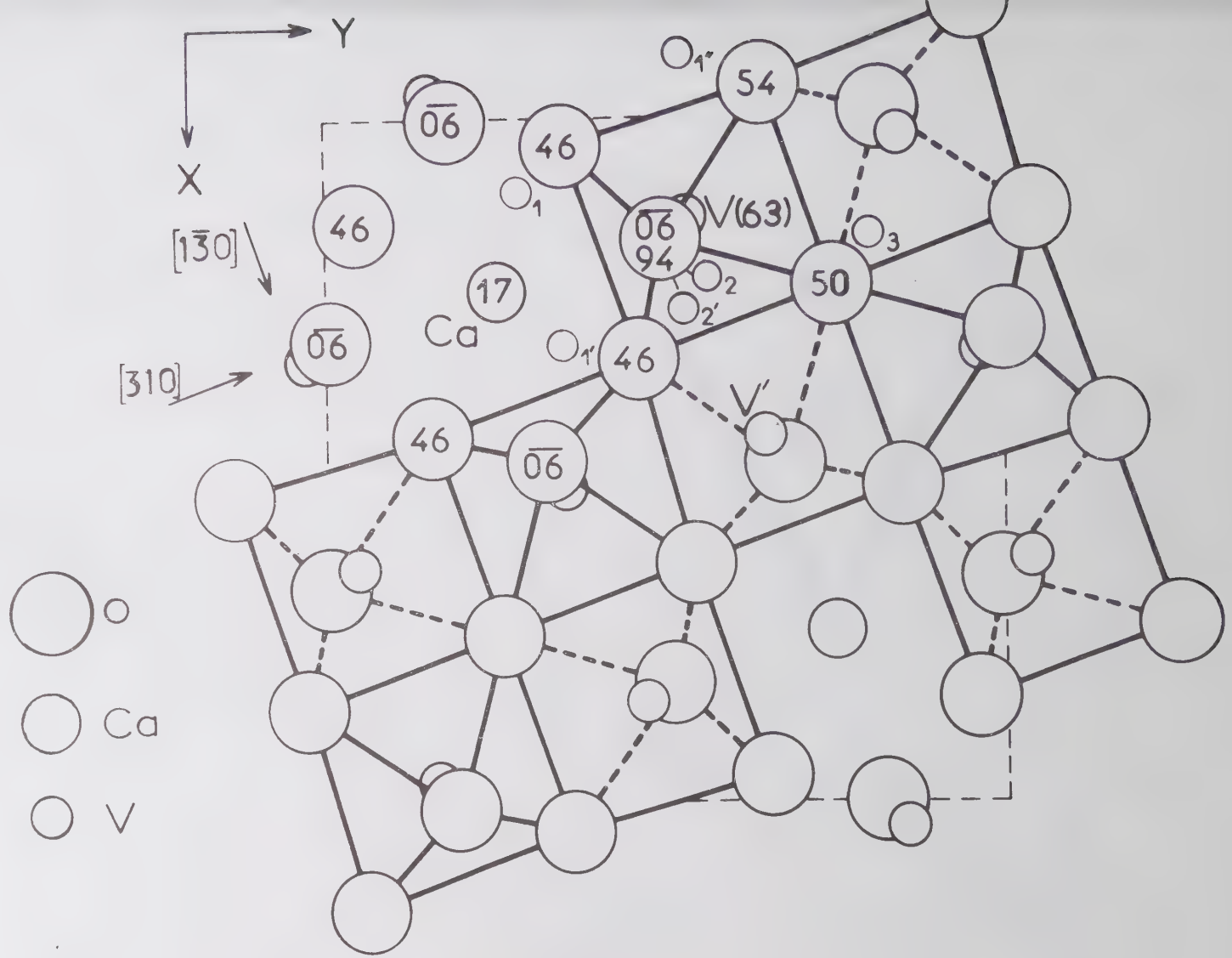
Ca - V	3, 40	O_1 - $O_{1'}$	2, 74
Ca - V'	3, 98	$O_{1'}$ - O_3	2, 61
V - V'	3, 01	O_1 - $O_{1''}$	2, 52
4Ca - O_1	2, 44	O_2 - O_1	2, 88
4Ca - $O_{2'}$	2, 45	O_2 - $O_{1'}$	2, 84
V - O_1	1, 95	O_2 - O_3	3, 10
V - $O_{1'}$	1, 96	O_2 - $O_{1''}$	2, 99
V - O_3	2, 03	$O_{2'}$ - $O_{2''}$	3, 06
V - $O_{1''}$	1, 96	O_1 - $O_{2'}$	3, 08
V - O_2	1, 61	$O_{1'}$ - $O_{2'}$	3, 05
V - $O_{2'}$	3, 78		

TABLEAU XXXI

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	0	149	135	3	9	1	184	197	5	1	1	219	210
4	0	0	267	271	6	8	1	231	212	8	1	1	421	400
6	0	0	439	423	4	8	1	411	399	9	1	1	229	237
10	0	0	508	483	1	8	1	187	186	10	0	1	348	334
9	1	0	324	312	1	7	1	200	168	9	0	1	197	180
7	1	0	209	202	3	7	1	201	201	6	0	1	223	197
3	1	0	982	949	4	7	1	244	225	5	0	1	678	666
0	2	0	134	135	6	7	1	325	333	4	0	1	196	188
2	2	0	352	348	7	7	1	258	260	2	0	1	254	234
4	2	0	230	232	8	6	1	309	298	0	0	1	845	778
6	2	0	990	965	4	6	1	188	186	0	0	2	523	520
10	2	0	163	152	3	6	1	486	495	1	0	2	304	282
9	3	0	340	335	2	6	1	173	172	2	0	2	141	146
5	3	0	407	406	1	6	1	167	168	3	0	2	421	402
3	3	0	127	114	0	6	1	207	197	5	0	2	510	494
1	3	0	396	411	0	5	1	663	666	6	0	2	175	157
0	4	0	259	271	1	5	1	231	236	7	0	2	271	266
2	4	0	1328	1391	2	5	1	169	158	11	0	2	369	351
4	4	0	204	224	3	5	1	192	193	8	1	2	371	351
8	4	0	289	282	5	5	1	140	146	6	1	2	180	181
10	4	0	168	154	7	5	1	188	177	4	1	2	394	404
5	5	0	468	479	10	5	1	297	266	3	1	2	261	255
3	5	0	312	323	8	4	1	221	223	2	1	2	372	373
0	6	0	421	423	7	4	1	418	411	1	1	2	105	116
4	6	0	182	174	5	4	1	142	147	0	1	2	288	282
6	6	0	311	309	4	4	1	246	255	0	2	2	152	146
8	6	0	537	528	2	4	1	649	655	1	2	2	552	543
9	7	0	213	196	0	4	1	191	188	2	2	2	190	180
7	7	0	217	211	1	3	1	152	138	3	2	2	397	405
3	7	0	237	249	2	3	1	200	218	6	2	2	121	109
1	7	0	451	453	3	3	1	143	127	7	2	2	363	354
2	8	0	278	305	4	3	1	673	670	11	2	2	228	217
4	8	0	561	563	5	3	1	237	213	10	3	2	385	371
6	8	0	183	157	11	2	1	280	258	6	3	2	294	282
7	9	0	237	227	8	2	1	222	234	5	3	2	163	167
5	9	0	281	269	7	2	1	175	194	4	3	2	473	486
0	10	0	482	483	6	2	1	520	520	2	3	2	210	205
2	10	0	238	243	5	2	1	166	160	1	3	2	199	206
3	11	0	200	191	4	2	1	206	207	0	3	2	389	402
1	11	0	197	213	3	2	1	100	105	1	4	2	234	229
0	11	1	164	153	2	2	1	143	133	2	4	2	216	200
5	10	1	240	241	1	2	1	976	1004	3	4	2	303	307
2	10	1	204	244	0	2	1	237	234	4	4	2	121	110
0	10	1	351	334	1	1	1	262	276	5	4	2	198	199
2	9	1	321	321	4	1	1	257	241	7	4	2	349	342

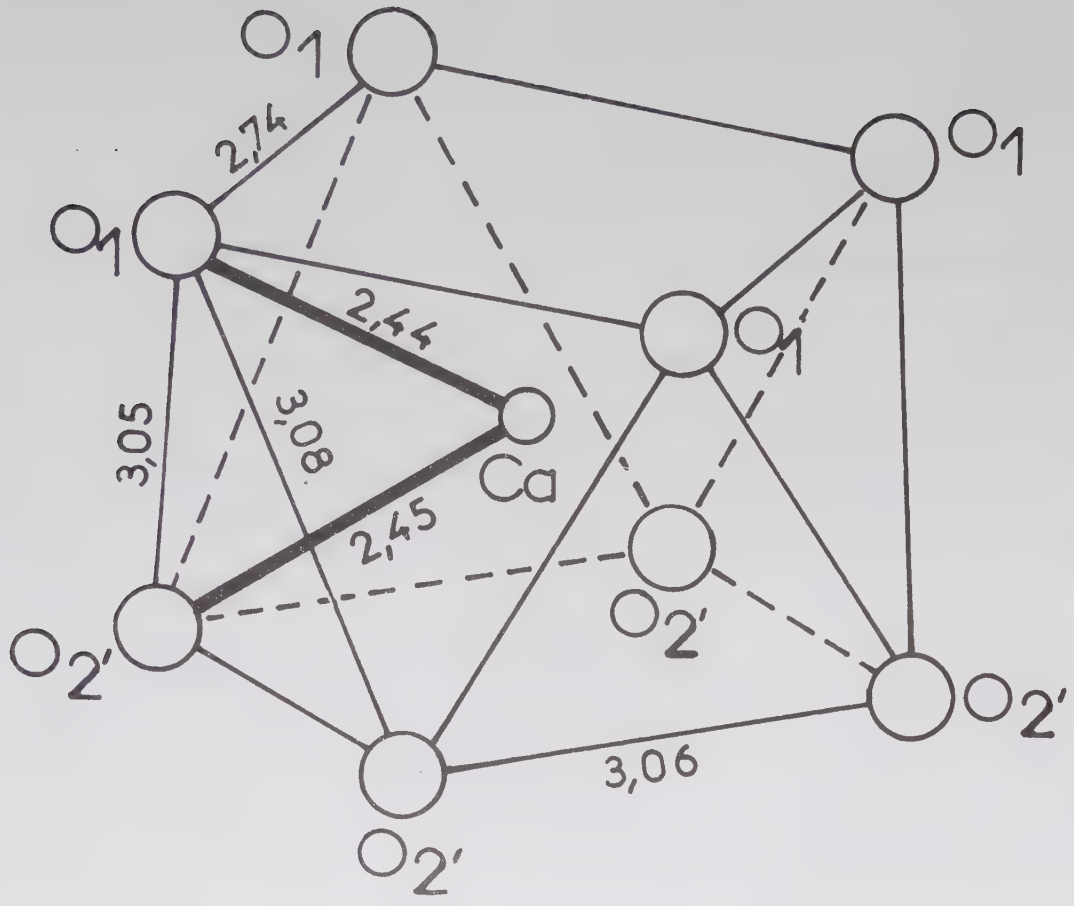
TABLEAU XXXI (suite)

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
9	4	2	217	228	6	5	3	239	261	3	1	4	755	743
10	5	2	223	198	7	5	3	203	201	0	1	4	241	242
6	5	2	378	375	8	4	3	334	327	2	2	4	167	174
5	5	2	192	202	7	4	3	278	276	5	2	4	147	142
4	5	2	159	161	4	4	3	272	283	6	2	4	382	387
2	5	2	327	335	3	4	3	207	205	7	2	4	196	176
1	5	2	118	115	2	4	3	156	174	9	3	4	388	397
0	5	2	488	494	0	4	3	142	135	5	3	4	198	199
0	6	2	155	157	0	3	3	200	203	1	3	4	189	168
1	6	2	149	159	1	3	3	385	395	1	4	4	182	146
3	6	2	424	428	2	3	3	112	114	2	4	4	454	461
5	6	2	321	329	3	3	3	180	175	3	4	4	213	198
9	6	2	356	339	4	3	3	445	442	4	4	4	150	152
8	7	2	196	218	5	3	3	367	356	8	4	4	262	249
6	7	2	302	299	9	3	3	229	232	5	5	4	508	521
2	7	2	274	295	10	3	3	250	240	2	5	4	198	199
1	7	2	218	218	7	2	3	289	277	0	6	4	233	235
0	7	2	273	266	6	2	3	149	127	3	7	4	163	197
1	8	2	370	375	4	2	3	177	172	1	7	4	495	521
5	8	2	291	283	3	2	3	249	255	4	8	4	276	291
4	9	2	320	308	2	2	3	410	397	1	7	5	338	343
2	9	2	325	319	1	2	3	649	658	3	6	5	328	337
5	10	2	269	243	0	2	3	301	301	0	5	5	343	356
0	11	2	356	351	0	1	3	190	181	5	5	5	309	340
2	10	3	292	272	1	1	3	252	245	7	4	5	293	289
2	9	3	178	184	2	1	3	139	144	2	4	5	241	274
4	9	3	203	169	3	1	3	601	586	4	3	5	339	354
6	8	3	206	205	4	1	3	400	393	6	2	5	269	244
1	8	3	270	281	5	1	3	226	233	1	2	5	365	367
0	8	3	188	176	8	1	3	244	254	3	1	5	415	432
1	7	3	317	320	9	1	3	336	316	8	1	5	275	306
2	7	3	174	161	8	0	3	164	176	5	0	5	370	356
3	7	3	288	311	6	0	3	398	388	0	0	5	311	303
4	7	3	201	189	5	0	3	436	437	1	0	6	236	204
6	7	3	199	207	4	0	3	140	135	5	0	6	392	386
7	7	3	219	234	3	0	3	199	203	4	1	6	214	204
5	6	3	182	184	2	0	3	297	301	0	1	6	188	204
4	6	3	296	300	1	0	3	188	181	1	2	6	452	473
3	6	3	284	314	0	0	3	259	257	4	3	6	357	391
2	6	3	150	139	0	0	4	551	558	3	4	6	221	230
0	6	3	379	388	1	0	4	250	242	2	5	6	257	252
0	5	3	424	437	6	0	4	245	235	0	5	6	365	386
1	5	3	229	227	9	1	4	240	238	0	1	7	186	169
2	5	3	255	255	4	1	4	185	164	0	0	7	291	311
5	5	3	335	329										



Projection de la structure de CaV_4O_9 sur le plan xOy

Fig. 17



Environnement oxygéné du calcium dans CaV_4O_9 (distances en Å)

Fig. 18

V - COORDINENCE DU VANADIUM DANS LES HYPOVANADATES

LA SERIE CaV_nO_{2n+1}

1) Coordinence du vanadium +IV dans les hypovanadates

La coordinence du vanadium +IV dans les hypovanadates est [6] ou [5] :

- la coordinence [6] correspond à un environnement octaédrique. Dans les phases de type perovskite $CaVO_3$, $SrVO_3$ et $CdVO_3$ β les octaèdres oxygénés sont associés par l'intermédiaire de sommets communs. Les distances V-O que l'on peut théoriquement calculer sont voisines de 1,90 Å.

Dans les phases de type spinelle telles que Mg_2VO_4 (2), Zn_2VO_4 (5) ou Co_2VO_4 (6) le vanadium est également au centre d'octaèdres, mais ceux-ci sont liés par des arêtes. Les distances V-O sont sensiblement plus longues et voisines de 2,10 Å par suite de la plus grande répulsion cationique.

- la coordinence [5] caractérise un environnement pyramidal à base carrée dans les hypovanadates CaV_3O_7, SrV_3O_7, CdV_3O_7 et CaV_4O_9. Nous avons vu précédemment que la distance du vanadium à l'oxygène du sommet de la pyramide est très courte (V-O $\simeq$ 1,60 Å) par rapport aux quatre autres distances dont la valeur moyenne est 1,97 Å pour CaV_3O_7 et CaV_4O_9. Cette distance V-O très courte, qui correspond donc à une liaison forte, nous incite à mettre en cause un ion vanadyle VO^{2+} analogue à celui observé en solution.

Cet environnement se retrouve également dans $VO(OH)_2$ (81), $VOSO_4$ α (82), NaV_2O_4 I (31) et $TeVO_4$ β (83). La détermination structurale de $MgVO_3$ que nous avons effectuée récemment montre que le vanadium +IV y possède aussi ce type de coordinence.

La coordinence [5] de type pyramidal se rencontre pour d'autres cations également. Citons Ti^{4+} dans $K_2Ti_2O_5$ (84), Mn^{3+} dans les phases $TMn^{3+}Mn^{4+}O_5$ (T = La à Lu) (85) et Zr^{4+} ou Sn^{4+} dans les phases K_2ZrO_3 et K_2SnO_3 (86).

La coordinence [5] correspond à un environnement bipyramidal à base triangulaire du vanadium +IV dans CaV_2O_5, $LiV_2O_5\gamma$ (11, 12, 27) et NaV_2O_5 (72). Cet environnement peut être considéré en fait comme une pyramide à base carrée plus ou moins déformée.

2) La série CaV_nO_{2n+1} - Relations structurales

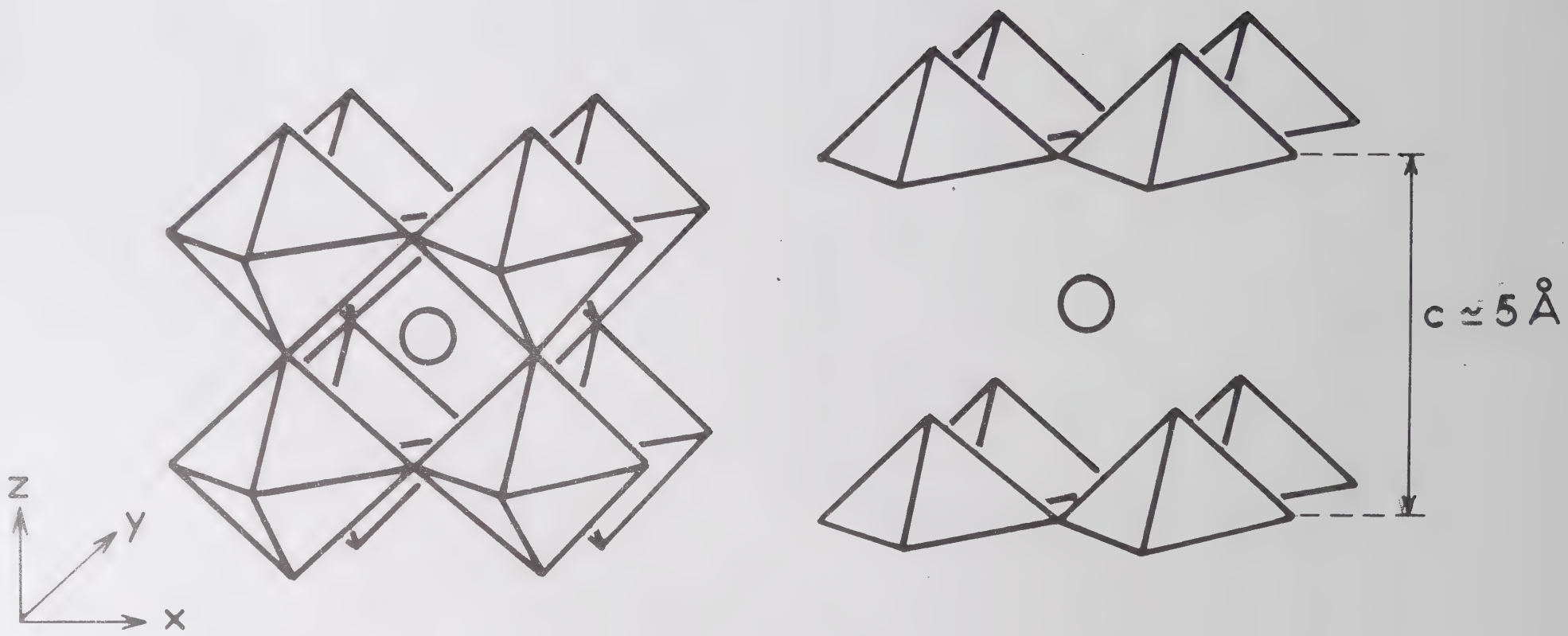
Les hypovanadates de calcium $CaVO_3$, CaV_2O_5, CaV_3O_7 et CaV_4O_9 peuvent être groupés sous une même formulation CaV_nO_{2n+1} avec $1 \leqslant n \leqslant 4$. Nous avons tenté de les comparer sur le plan structural.

La structure de départ est celle de la perovskite $CaVO_3$. La différence entre les structures des phases $CaVO_3$ et CaV_nO_{2n+1} (n = 2, 3, 4) apparaît essentiellement au niveau de la coordinence du vanadium +IV. En effet dans $CaVO_3$ la coordinence est octaédrique, alors que dans les autres hypovanadates elle est seulement de type pyramidal à base carrée.

a) Principes structuraux de base

Une structure hypothétique pour $CaVO_3$ dérivant directement de la perovskite peut être envisagée en supposant que les feuillets formés par les octaèdres se séparent, donnant naissance à des feuillets constitués de pyramides à base carrée entre lesquels s'insèrent les atomes de calcium. Cette séparation est illustrée à la figure 19. La phase $CaVO_3$ hypothétique ainsi schématisée, que nous noterons "$CaVO_3$", serait de symétrie quadratique et de paramètres :

$a \simeq 3,75$ Å
$c \simeq 5,00$ Å (tableau XXXII)



$CaVO_3$

"$CaVO_3$"

Fig. 19

TABLEAU XXXII

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$CaVO_3$ (68)	5, 321	5, 336	7, 540
"$CaVO_3$"	3, 75	3, 75	5, 00*
CaV_2O_5 (présent travail)	11, 347	3, 605	4, 892*
CaV_3O_7 (74)	10, 459* (2 x 5, 23)	5, 295	10, 382
CaV_4O_9 (79)	8, 333	8, 333	5, 008*

Les modes d'association possibles des pyramides à base carrée sont représentés sur les figures 20 et 21, cette dernière correspondant à une projection selon l'axe marqué d'un astérisque au tableau XXXII.

Les pyramides VO_5 (fig. 20a et 21a) peuvent s'associer de deux manières différentes :

- par l'intermédiaire de sommets communs. C'est le mode d'association envisagé dans "$CaVO_3$" (fig. 20b et 21b).

- par mise en commun d'une arête , les sommets se plaçant alors de part et d'autre du plan de base (fig. 20c et 21c).

b) Relations structurales entre les phases CaV_nO_{2n+1}

Les projections idéalisées selon l'axe $\simeq$ 5 Å des réseaux de $CaVO_3$, CaV_2O_5, CaV_3O_7 et CaV_4O_9 sont données aux figures 22 et 23.

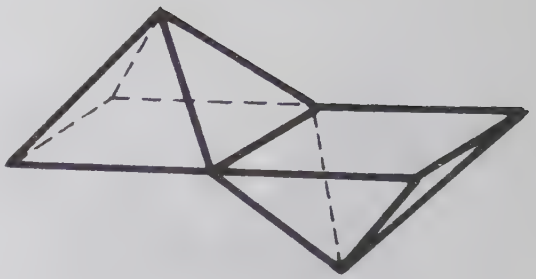
Le feuillet $(V_2O_5)_n^{2n-}$ de la structure de CaV_2O_5 dérive directement de celui de "$CaVO_3$" par introduction d'un plan de cisaillement cristallographique parallèlement à la direction [010] (flèches sur la figure 22). Les pyramides à base carrée sont alors liées par des arêtes et des sommets communs. La symétrie obtenue est orthorhombique.

Le réseau de CaV_3O_7 peut se déduire d'une manière analogue mais en introduisant un plan de cisaillement parallèle à la direction [110] de "$CaVO_3$" (fig. 23). CaV_3O_7 est orthorhombique.

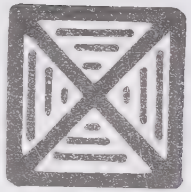
Enfin la phase quadratique CaV_4O_9 s'obtient après un double cisaillement, les plans de cisaillement étant parallèles aux directions [100] et [010] de "$CaVO_3$" (fig. 23).

20 a

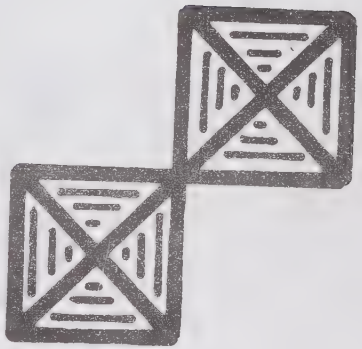
20 b



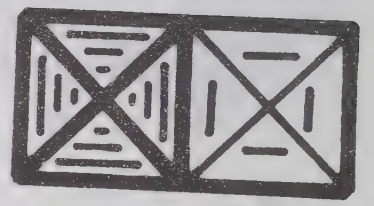
20 c



21 a



21 b



21 c

Fig. 20 et 21

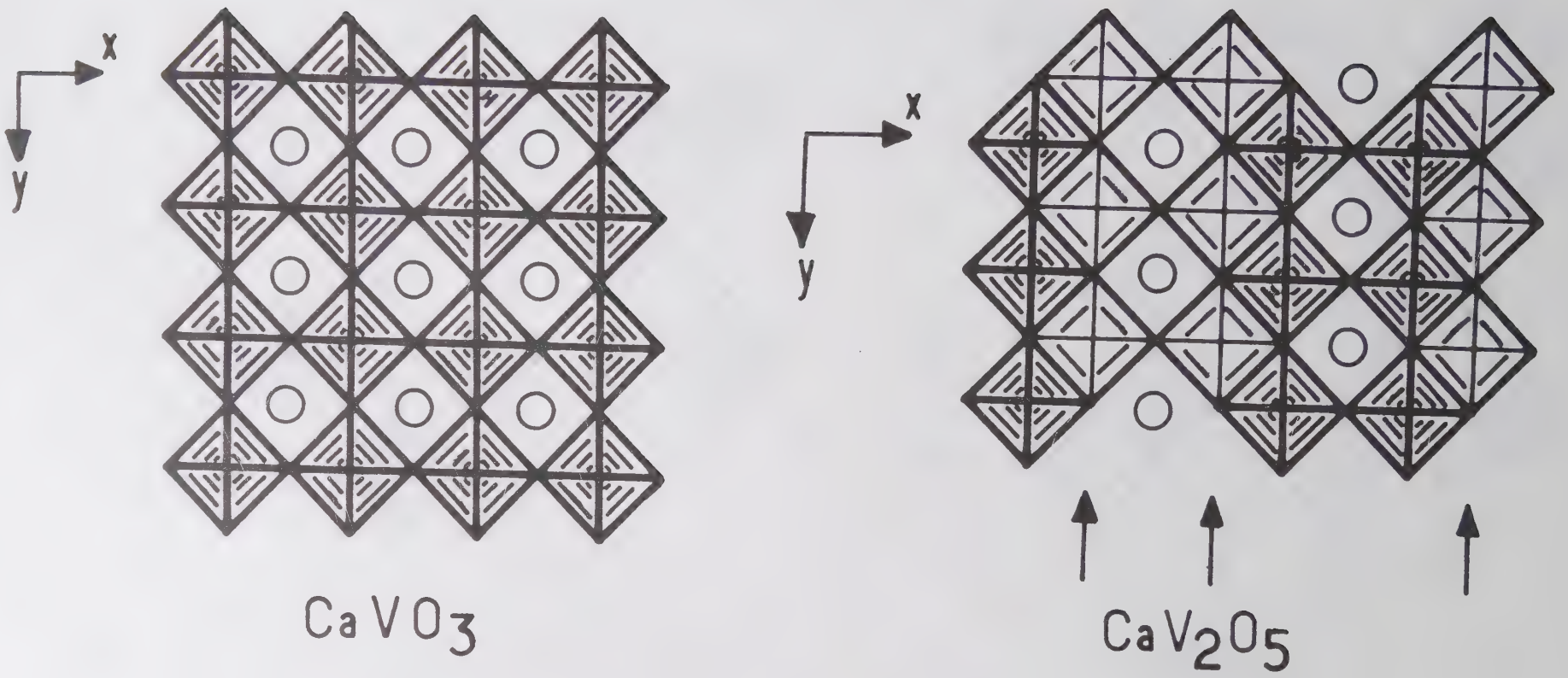


Fig. 22

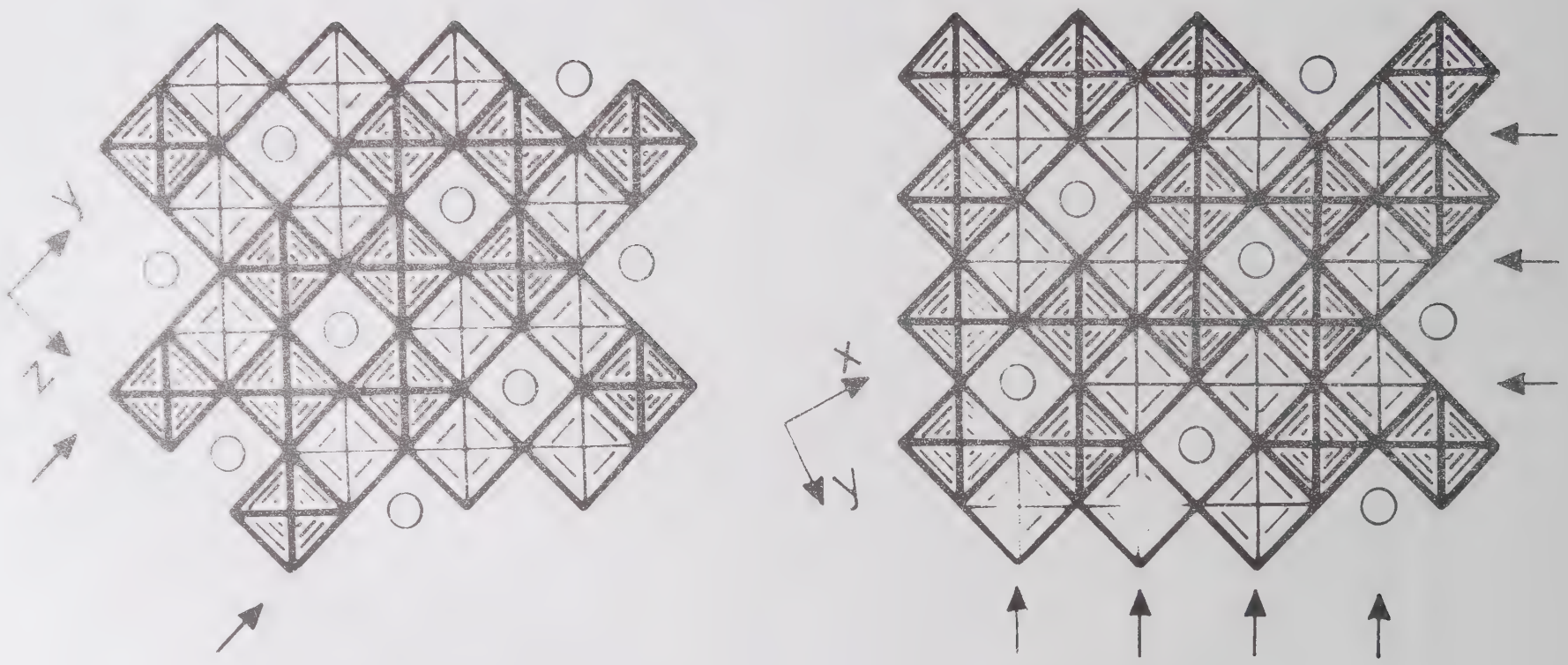


Fig. 23

Ces mécanismes permettent de relier ainsi toute la série des hypovanadates de calcium CaV_nO_{2n+1}, n variant de 1 à 4.

L'hypovanadate CaV_5O_{11} dont la structure dérive de celle de "$CaVO_3$" à l'aide de ces mécanismes n'a pu être synthétisé.

CHAPITRE IV

ETUDE COMPARATIVE DES SYSTEMES TERNAIRES

$MO-V_2O_5-VO_2$ (M = Cd, Ca, Sr, Ba)

Nous nous étions proposés de préparer de nouvelles phases de formule $M_xV_2O_5$ et de type "bronzes oxygénés de vanadium" M étant le cadmium, le calcium, le strontium ou le baryum. Après l'étude préalable des binaires, nous avons étendu ce travail aux systèmes ternaires $MO-V_2O_5-VO_2$ afin de préciser la nature et de caractériser les phases obtenues dans le diagramme correspondant.

I - TRAVAUX ANTERIEURS

Aucune étude d'ensemble n'avait été entreprise à notre connaissance sur les systèmes ternaires $MO-V_2O_5-VO_2$ (M = Cd, Ca, Sr, Ba). Seuls quelques résultats partiels avaient été publiés.

A.A. FOTIEV et V.L. VOLKOV avaient signalé en particulier l'existence des phases $M_{0,17}V_2O_5$ avec M = Cd, Ca, Sr, Ba, préparées par perte d'oxygène à partir de mélanges $MV_2O_6 + V_2O_5$ (87, 88). Les auteurs ne précisaient pas l'existence éventuelle de domaines d'homogénéité.

De leur côté A. FELTZ et S. SCHMALFUSS avaient mis en évidence les phases $Sr_6V_6O_{19}$ et $Ba_6V_6O_{19}$, toutes deux de symétrie hexagonale, dans lesquelles le degré d'oxydation moyen du vanadium était également compris entre 4 et 5 (69).

Deux phases ont été mises en évidence dans le système $V_2O_5-VO_2$: V_6O_{13} (89) et V_3O_7 (90, 91).

II - REPRESENTATION GRAPHIQUE

Toute phase de composition $M_xV_2O_5$ ou plus généralement toute phase dont le degré d'oxydation moyen du vanadium est compris entre 4 et 5 peut résulter au moins formellement de la combinaison des trois oxydes V_2O_5, VO_2 et MO.

Un mode de représentation commode en coordonnées obliques est couramment utilisé au laboratoire depuis 1962. Les compositions V_2O_5, MO et $(VO_2)_2$ sont matérialisées par les sommets A, B et C d'un triangle équilatéral (fig. 24). Les côtés AB, BC et AC correspondent aux systèmes binaires, c'est à dire aux vanadates, hypovanadates et aux oxydes de vanadium intermédiaires entre V_2O_5 et VO_2.

Les bronzes oxygénés de vanadium de formule $M_xV_2O_5$, soit formellement $M_x^{2+}V_{2-2x}^{5+}V_{2x}^{4+}O_5$, correspondent à un rapport molaire $MO/(VO_2)_2 = 1$. Le lieu géométrique de ces phases $M_xV_2O_5$ sera donc la médiatrice du segment BC.

Tout vecteur équipollent à $\overrightarrow{AC}$ correspond à la perte d'un atome d'oxygène. Le point D symétrique de A par rapport à BC représente le métal M ; il se trouve également sur la droite lieu géométrique des bronzes $M_xV_2O_5$. Pour la même raison, le point E tel que $\overrightarrow{AC} = \overrightarrow{CE}$ représentera l'oxyde V_2O_3.

III - LES SYSTEMES $M_xV_2O_5$ (M = Cd, Ca, Sr, Ba) : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les systèmes $M_xV_2O_5$ (M = Cd, Ca, Sr, Ba) ont été étudiés à 650°C. Les échantillons ont subi une trempe à cette température.

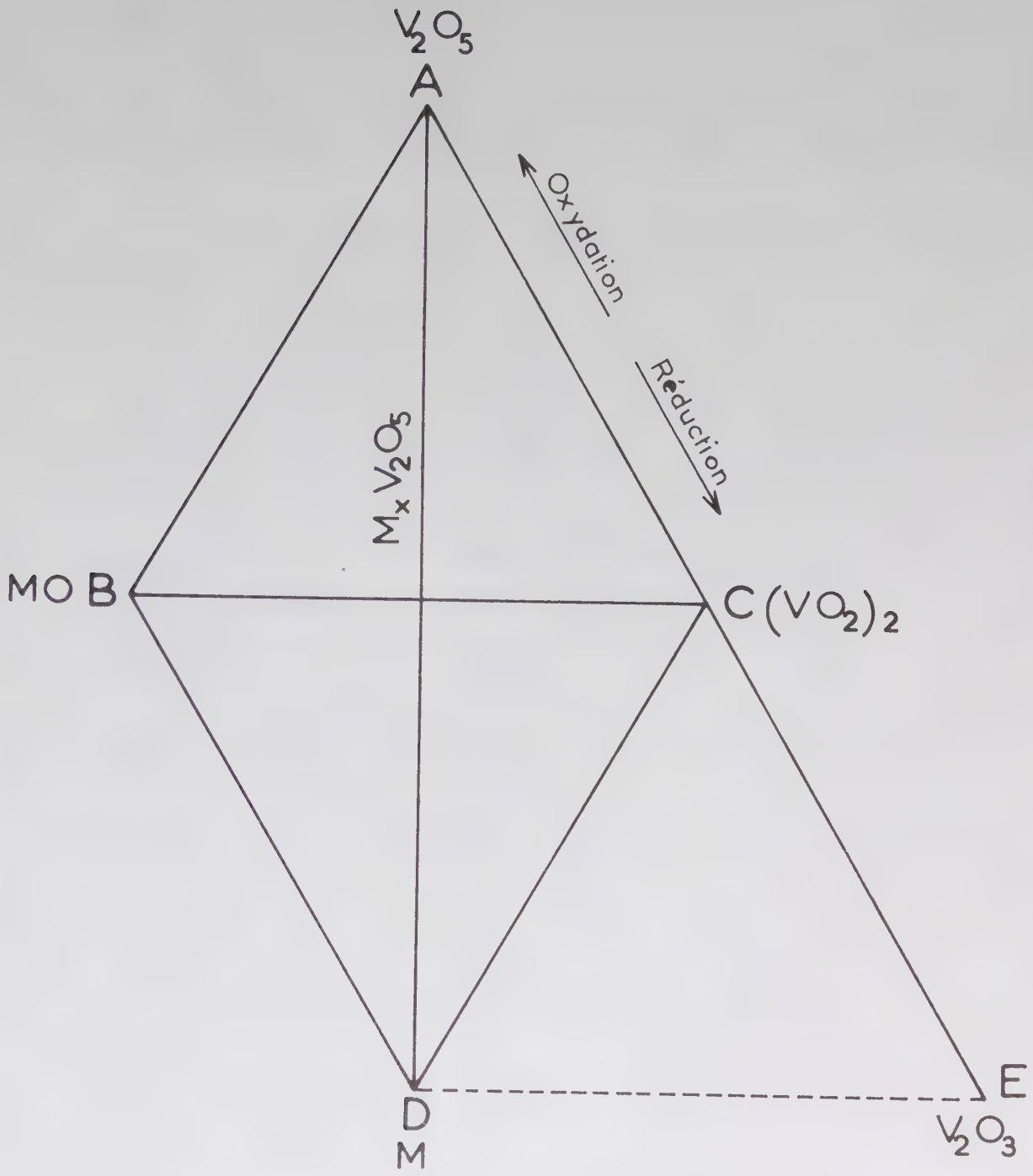


Fig. 24

Nous avons suivi l'évolution des systèmes $M_xV_2O_5$ par analyse radiocristallographique pour des valeurs croissantes du rapport $x = M/V_2O_5$.

Les phases suivantes ont été mises en évidence :

1) Le système $Cd_xV_2O_5$ (fig. 25)

$0 < x \leqslant 0,02$	:	$Cd_xV_2O_5\ \alpha$
$0,02 < x < 0,17$	:	$Cd_{0,02}V_2O_5\ \alpha + Cd_{0,17}V_2O_5\ \beta$
$0,17 \leqslant x \leqslant 0,25$	:	$Cd_xV_2O_5\ \beta$
$0,25 < x < 0,50$	:	$Cd_{0,25}V_2O_5\ \beta + CdV_2O_6\ \beta + VO_2$
$0,50 \leqslant x < 0,67$	:	$CdV_2O_6\ \beta + VO_2 + Cd_2V_2O_7$
$0,67 < x < 0,86$	:	$VO_2 + Cd_2V_2O_7 + CdV_3O_7$
$0,86 < x < 1$	:	$Cd_2V_2O_7 + CdV_3O_7 + CdVO_3\ \alpha$

2) Le système $Ca_xV_2O_5$ (fig. 26)

$0 < x \leqslant 0,02$	:	$Ca_xV_2O_5\ \alpha$
$0,02 < x < 0,17$	:	$Ca_{0,02}V_2O_5\ \alpha + Ca_{0,17}V_2O_5\ \beta$
$0,17 \leqslant x \leqslant 0,33$	:	$Ca_xV_2O_5\ \beta$
$0,33 < x < 0,50$	:	$Ca_{0,33}V_2O_5\ \beta + CaV_2O_6 + VO_2$
$0,50 < x < 0,67$	:	$CaV_2O_6 + VO_2 + Ca_2V_2O_7$
$0,67 < x < 0,80$	:	$VO_2 + Ca_2V_2O_7 + CaV_4O_9$
$0,80 < x < 0,86$	:	$Ca_2V_2O_7 + CaV_4O_9 + CaV_3O_7$
$0,86 < x < 0,91$	:	$Ca_2V_2O_7 + CaV_3O_7 + Ca_7V_4O_{17}$
$0,91 < x < 1$	:	$CaV_3O_7 + Ca_7V_4O_{17} + CaV_2O_5$

3) Le système $Sr_xV_2O_5$ (fig. 27)

$0 < x \leqslant 0,01$	:	$Sr_xV_2O_5\ \alpha$
$0,01 < x < 0,16$	:	$Sr_{0,01}V_2O_5\ \alpha + Sr_{0,16}V_2O_5\ \beta$
$0,16 \leqslant x \leqslant 0,28$	:	$Sr_xV_2O_5\ \beta$

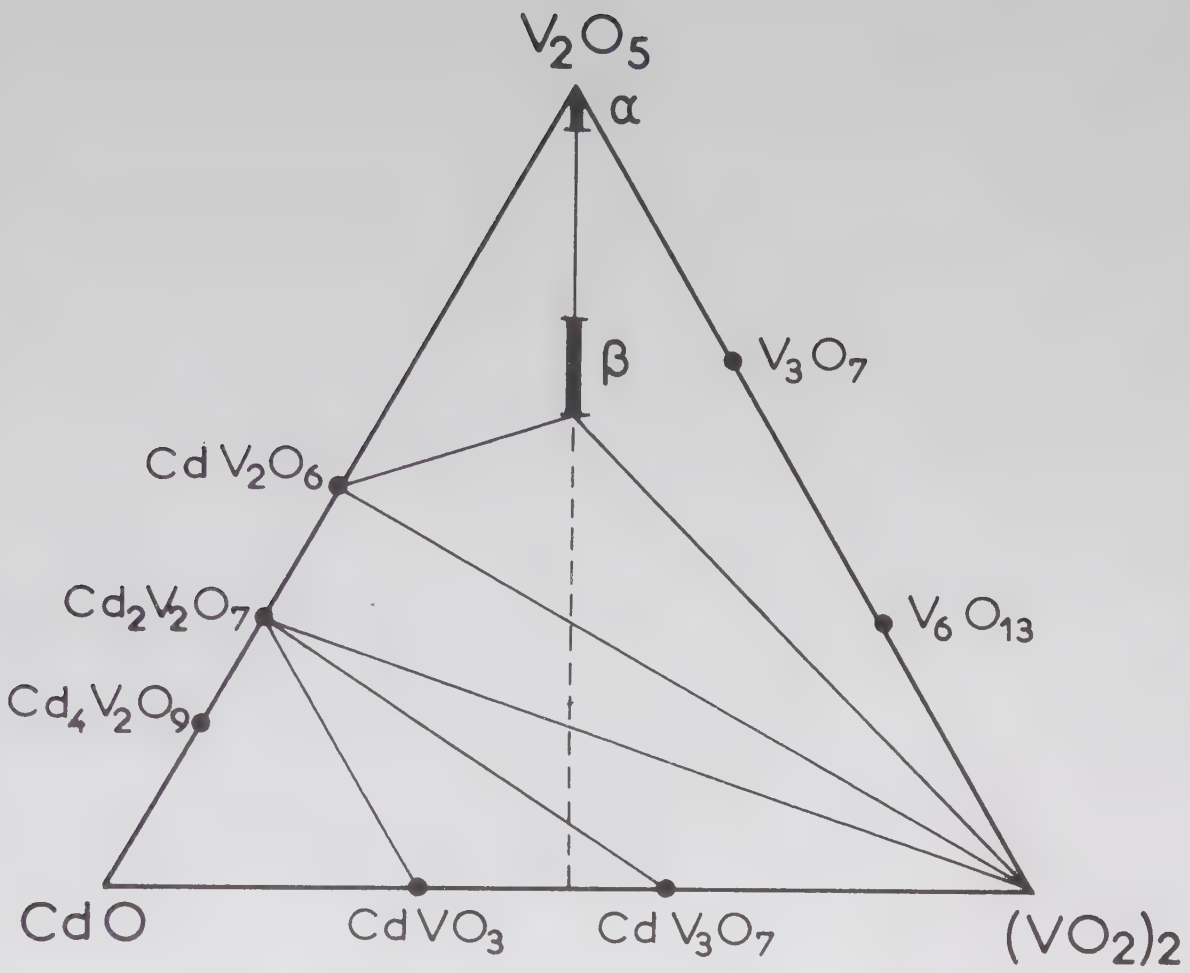

V_2O_5
α
β
V_3O_7
CdV_2O_6
$Cd_2V_2O_7$
V_6O_{13}
$Cd_4V_2O_9$
CdO
$CdVO_3$
CdV_3O_7
$(VO_2)_2$

Fig. 25

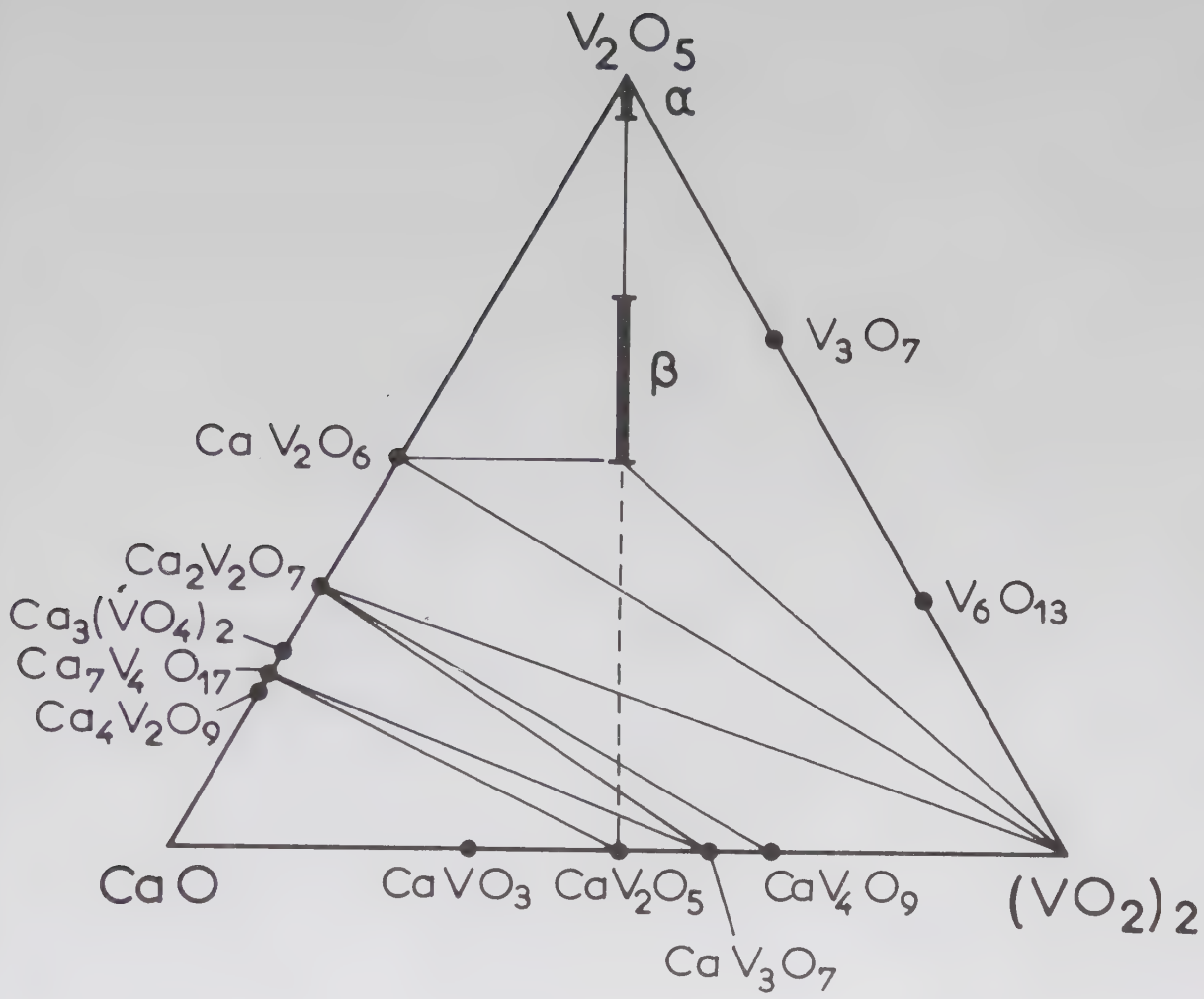

V_2O_5
α
β
V_3O_7
CaV_2O_6
$Ca_2V_2O_7$
$Ca_3(VO_4)_2$
$Ca_7V_4O_{17}$
$Ca_4V_2O_9$
V_6O_{13}
CaO
$CaVO_3$
CaV_2O_5
CaV_4O_9
$(VO_2)_2$
CaV_3O_7

Fig. 26

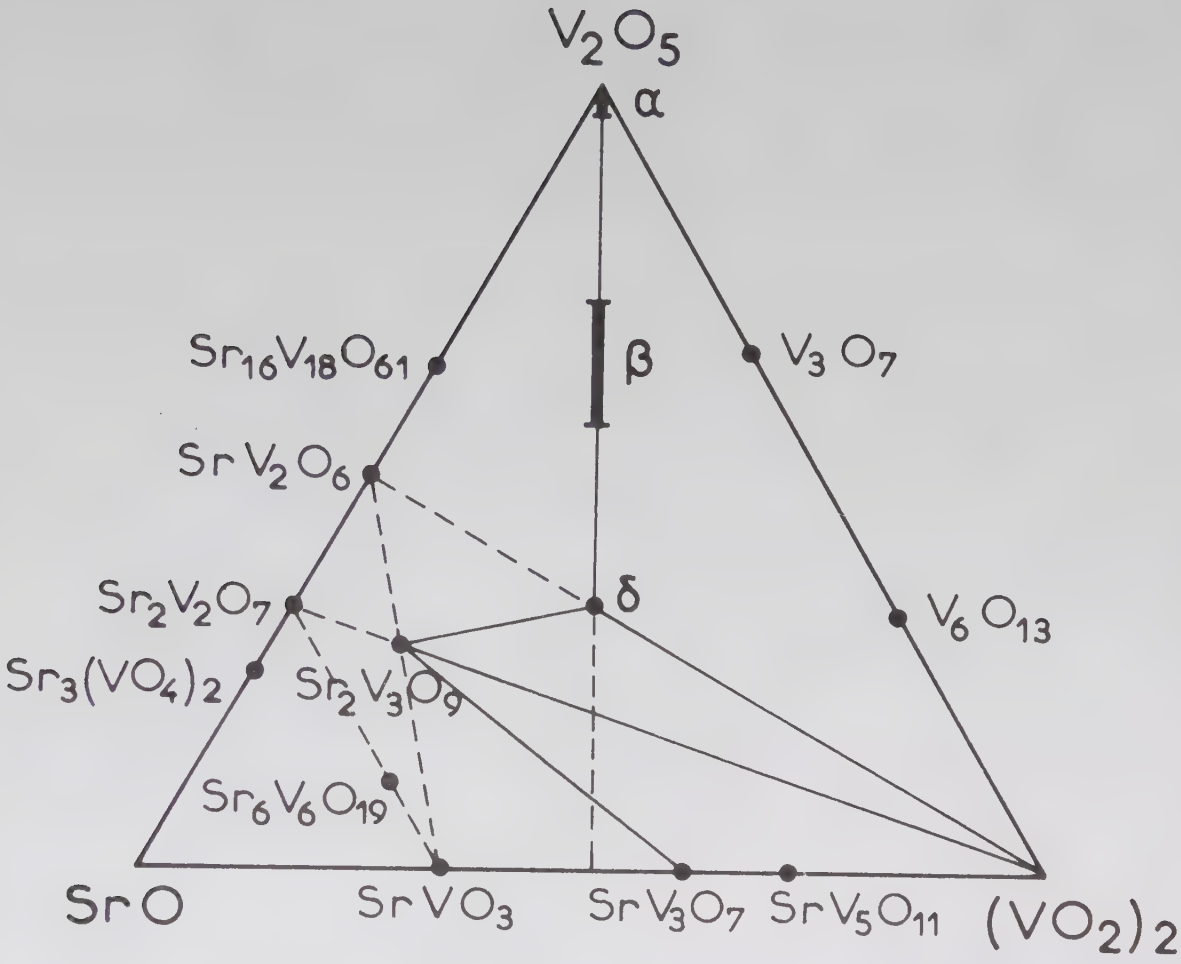

V_2O_5
α
β
$Sr_{16}V_{18}O_{61}$
V_3O_7
SrV_2O_6
δ
$Sr_2V_2O_7$
V_6O_{13}
$Sr_3(VO_4)_2$
$Sr_2V_3O_9$
$Sr_6V_6O_{19}$
SrO
$SrVO_3$
SrV_3O_7
SrV_5O_{11}
$(VO_2)_2$

Fig. 27

$0,28 < x < 0,50$: $Sr_{0,28}V_2O_5\beta + Sr_{0,50}V_2O_5\delta$

$x = 0,50$: $Sr_{0,50}V_2O_5\delta$

$0,50 < x < 0,67$: $Sr_{0,50}V_2O_5\delta + VO_2 + Sr_2V_3O_9$

$0,67 < x < 0,83$: $VO_2 + Sr_2V_3O_9 + SrV_3O_7$

4) Le système $Ba_xV_2O_5$ (fig. 28)

$0 < x \leqslant 0,01$: $Ba_xV_2O_5\alpha$

$0,01 < x < 0,16$: $Ba_{0,01}V_2O_5\alpha + Ba_{0,16}V_2O_5\beta$

$0,16 \leqslant x \leqslant 0,18$: $Ba_xV_2O_5\beta$

$0,18 < x < 0,39$: $Ba_{0,18}V_2O_5\beta + Ba_{1,84}(V_3O_8)_2 + Ba_{0,40}V_7O_{16}$

$0,39 < x < 0,42$: $Ba_{1+y}(V_3O_8)_2 + Ba_{0,40}V_7O_{16}$

$0,42 < x < 0,50$: $BaV_3O_8 + Ba_{0,40}V_7O_{16} + VO_2$

$0,50 < x < 0,67$: $BaV_3O_8 + VO_2 + Ba_2V_3O_9$

$0,67 < x < 0,81$: $VO_2 + Ba_2V_3O_9 + Ba_{0,15}VO_2$

$0,81 < x < 0,83$: $Ba_2V_3O_9 + Ba_xVO_2$

IV - NATURE ET DONNEES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES AUX PHASES MISES EN EVIDENCE DANS LES SYSTEMES TERNAIRES $MO-V_2O_5-VO_2$ (M = Cd, Ca, Sr, Ba)

1) Les phases $M_xV_2O_5\alpha$

Quand le taux d'insertion x est faible une phase de formule $M_xV_2O_5\alpha$ apparaît dans les quatre systèmes étudiés. Ces phases sont isotypes des phases $M_xV_2O_5\alpha$ de symétrie orthorhombique déjà mises en évidence pour des éléments d'insertion monovalents (Li, Na, K, Cu, Ag), divalents (Mg, Zn, Cd, Co, Ni, Pb) ou trivalents (Al, Cr, Fe) (10, 11, 13, 14,20).

Les domaines d'homogénéité des phases relatives au cadmium

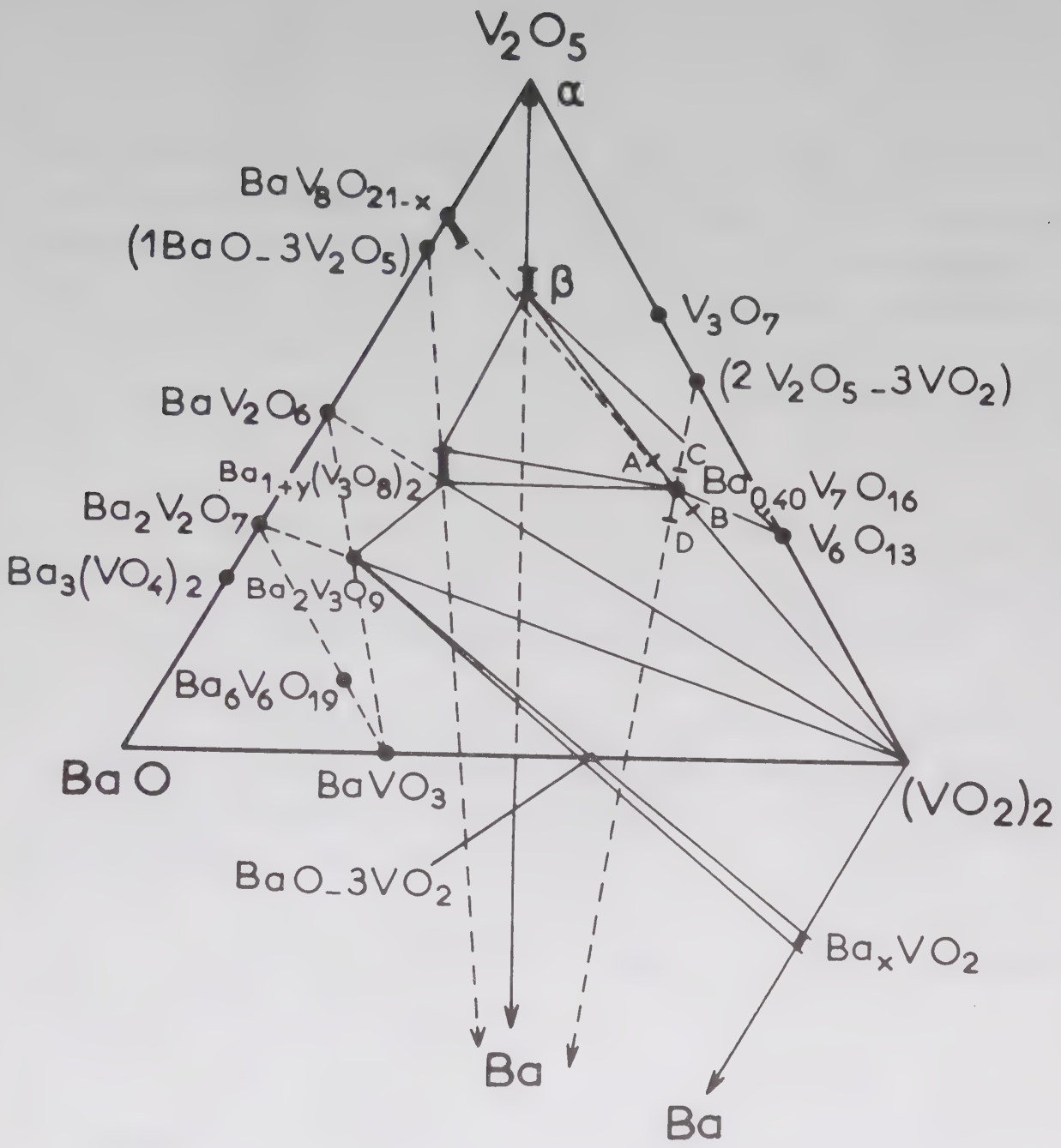

V_2O_5
α
BaV_8O_{21-x}
$(1BaO_3V_2O_5)$
β
V_3O_7
$(2\,V_2O_5_3VO_2)$
BaV_2O_6
$Ba_{1+y}(V_3O_8)_2$
A
C
$Ba_{0,40}V_7O_{16}$
$Ba_2V_2O_7$
B
D
V_6O_{13}
$Ba_3(VO_4)_2$
$Ba_2V_3O_9$
$Ba_6V_6O_{19}$
BaO
$BaVO_3$
$(VO_2)_2$
BaO_3VO_2
Ba_xVO_2
Ba
Ba

Fig. 28

et au calcium sont petits($0 < x \leq 0,02$), mais ils sont plus restreints encore dans le cas du strontium et du baryum pour lesquels la limite supérieure ne dépasse pas x = 0,01. Ce phénomène, déjà observé antérieurement pour les bronzes à élément d'insertion alcalin (3, 11, 15), est très certainement lié à la taille plus importante des cations Sr^{2+} et Ba^{2+} : $r_{Cd^{2+}} = 0,97$ Å, $r_{Ca^{2+}} = 0,99$ Å, $r_{Sr^{2+}} = 1,12$ Å et $r_{Ba^{2+}} = 1,34$ Å dans la classification de L. H. AHRENS.

Les paramètres des phases $Cd_xV_2O_5$ et $Ca_xV_2O_5$ pour x = 0,02 sont comparés au tableau XXXIII à ceux de V_2O_5 et de $Li_{0,04}V_2O_5$. Les spectres de poudre avec leurs indexations sont donnés au tableau XXXIV.

Les phases $M_xV_2O_5\ \alpha$ dont la structure a été déterminée par A. HARDY, J. GALY, A. CASALOT et M. POUCHARD pour la composition $Li_{0,04}V_2O_5$ (11) peuvent être considérées comme des solutions solides d'insertion d'ions M^{n+} dans le réseau de V_2O_5.

Nous avons déjà donné à la figure 9 les structures idéalisées des phases V_2O_5 et $M_xV_2O_5\alpha$.

Les atomes de vanadium sont au centre de bipyramides à base triangulaire. Ces bipyramides sont liées entre elles soit par des arêtes communes soit par des sommets communs et constituent des feuillets de composition $(V_2O_5)_n^{2n-}$. Dans le réseau de $M_xV_2O_5\alpha$ les atomes M s'insèrent entre ces feuillets.

2) Les phases $M_xV_2O_5\ \beta$

Les phases $M_xV_2O_5\ \beta$ (M = Cd, Ca, Sr, Ba) sont isotypes des phases monocliniques homologues dans lesquelles l'élément M peut être Li, Na, K, Cu, Ag ou Pb (10, 11, 13, 14, 18, 20).

TABLEAU XXXIII

	V_2O_5 (57)	$Li_{0,04}V_2O_5$ ∝ (11)	$Cd_{0,02}V_2O_5$ ∝	$Ca_{0,02}V_2O_5$ ∝
Paramètres (en Å) a	11,510	11,460	11,515 ± 0,006	11,520 ± 0,006
b	3,563	3,554	3,563 ± 0,003	3,564 ± 0,003
c	4,369	4,368	4,386 ± 0,003	4,374 ± 0,003
Groupe spatial	Pmmn	Pmmn	Pmmn	Pmmn
$d_{obs.}$	3,38 ± 0,02	3,38 ± 0,01	3,42 ± 0,03	3,37 ± 0,03
d_x	3,40	3,40	3,40	3,38
Z	2	2	2	2

TABLEAU XXXIV

$Cd_{0,02}V_2O_5$ α				$Ca_{0,02}V_2O_5$ α			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,76	5,757	25	2 0 0	5,74	5,76	18
0 0 1	4,390	4,386	100	0 0 1	4,37	4,37	100
1 0 1	4,101	4,098	35	1 0 1	4,08	4,09	40
2 0 1	3,491	3,489	6	2 0 1	3,479	3,483	6
1 1 0	3,409	3,404	20	1 1 0	3,404	3,405	17
3 0 1	2,889	2,888	6	3 0 1	2,880	2,886	35
4 0 0	2,880	2,879	30	4 0 0		2,880	
0 1 1	2,767	2,765	13	0 1 1	2,763	2,763	11
1 1 1	2,689	2,689	3	1 1 1	2,689	2,687	3
3 1 0	2,613	2,611	9	3 1 0	2,612	2,612	7
4 0 1	2,405	2,406	< 2	0 0 2	2,186	2,187	22
0 0 2	2,193	2,193	18	1 0 2	2,148	2,147	11
1 0 2	2,154	2,154	10	6 0 0	1,918	1,920	7
4 1 1	1,995	1,994	5	3 0 2	1,900	1,900	9
6 0 0	1,917	1,919	8	0 1 2	1,864	1,864	6
3 0 2	1,904	1,904	10	0 2 0	1,782	1,782	3
0 1 2	1,867	1,867	6	6 0 1	1,757	1,758	3
6 0 1	1,757	1,758	4	0 2 1	1,650	1,650	< 2
2 2 0	1,702	1,702	< 2	4 1 2	1,565	1,565	2
0 2 1	1,651	1,650	2	3 2 1	1,514	1,516	3
4 1 2	1,566	1,567	3	4 2 0		1,515	
7 1 0	1,493	1,493	4	7 1 0	1,492	1,494	5
5 1 2	1,451	1,450	2	1 0 3	1,446	1,446	3
1 0 3		"		6 0 2	1,442	1,443	3
2 0 3	1,415	1,417	< 2	8 0 0		1,440	
7 1 1		1,414		7 1 1	1,412	1,414	4
8 0 1	1,367	1,367	3	2 0 3		1,413	
3 0 3	1,364	1,366	< 2	3 0 3	1,362	1,363	3
0 1 3	1,354	1,352	2	0 1 3	1,348	1,349	2

Dans le cas du baryum le domaine d'homogénéité est très restreint ($0,16 \leqslant x \leqslant 0,18$) comparé à celui relatif au calcium ($0,17 \leqslant x \leqslant 0,33$) au strontium ($0,16 \leqslant x \leqslant 0,28$) ou même au cadmium ($0,17 \leqslant x \leqslant 0,25$).

Les paramètres cristallins pour la composition $x = 0,17$ ont été précisés par isotypie. Les données cristallographiques relatives à ces quatre phases sont comparées au tableau XXXV à celles de $Na_{0,33}V_2O_5\beta$. Le groupe spatial est C2/m.

Les spectres de diffraction X pour la composition $x = 0,17$ sont donnés aux tableaux XXXVI et XXXVII avec les indexations correspondantes.

A.D. WADSLEY a déterminé la structure cristalline de $Na_{0,33}V_2O_5\beta$ (7). J. DARRIET, R. VON DER MUHLL et J. GALY ont précisé plus récemment la structure d'une phase β à élément d'insertion divalent, de formule $Pb_{0,193}V_2O_5$ (20).

La figure 29 donne la structure idéalisée des phases $M_xV_2O_5\beta$. Les atomes de vanadium, situés au centre d'octaèdres ou de bipyramides à base triangulaire déformés liés par des arêtes ou des sommets communs, constituent un réseau tridimensionnel. Parallèlement à l'axe Oy apparaissent de véritables tunnels dans lesquels s'insèrent les atomes M.

Une discussion complète sur les possibilités d'insertion des cations dans les tunnels a été développée, sur une suggestion de A. D. WADSLEY, par J. GALY, J. DARRIET, A. CASALOT et J. B. GOODNENOUGH (28). La limite supérieure d'insertion au sein des phases $M_xV_2O_5\beta$ (M = Cd, Ca, Sr, Ba) n'excède pas $x = 0,33$. Les atomes insérés occupent donc à 50 % au maximum les sites M_1 groupés deux par deux autour des centres de symétrie (fig. 29). Lorsque le taux d'insertion dépasse $x = 0,33$ les auteurs précédents ont montré que les cations pouvaient occuper d'autres sites oxygénés à l'inté-

TABLEAU XXXV

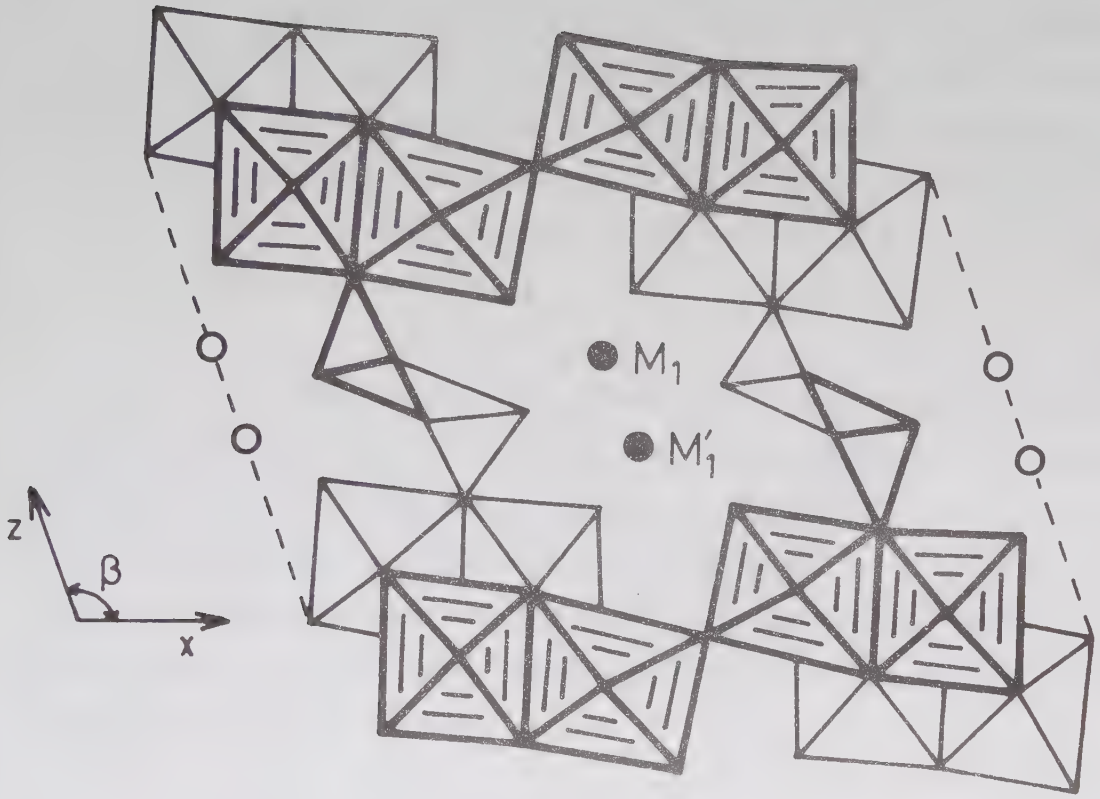
	$Na_{0,33}V_2O_5$ β (7)	$Cd_{0,17}V_2O_5$ β	$Ca_{0,17}V_2O_5$ β	$Sr_{0,17}V_2O_5$ β	$Ba_{0,17}V_2O_5$ β
Paramètres (en Å) a	15,435	15,305 ± 0,008	15,367 ± 0,008	15,528 ± 0,008	15,720 ± 0,008
b	3,612	3,607 ± 0,003	3,614 ± 0,003	3,617 ± 0,003	3,619 ± 0,003
c	10,078	10,064 ± 0,005	10,071 ± 0,005	10,088 ± 0,005	10,053 ± 0,005
	109,60°	109,44° ± 0,05	109,23° ± 0,05	109,33° ± 0,05	109,43° ± 0,05
V (en $Å^3$)	529,3	523,9	528,1	534,6	539,1
$d_{obs.}$	3,55	3,83 ± 0,04	3,53 ± 0,04	3,66 ± 0,04	3,77 ± 0,04
$d_{x.}$	3,57	3,82	3,56	3,67	3,79
Groupe spatial	C 2/m	C 2/m	C 2/m	C 2/m	C 2/m
Z	6	6	6	6	6

TABLEAU XXXVI

$Cd_{0,17}V_2O_5$ β				$Ca_{0,17}V_2O_5$ β			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 1	9,48	9,49	10	0 0 1	9,50	9,51	38
2 0 0	7,22	7,22	100	2 0 0	7,26	7,25	100
0 0 2	4,74	4,74	13	2 0 1	5,03	5,02	3
4 0 $\bar{1}$	3,82	3,82	10	2 0 $\bar{2}$	4,75	4,76	30
4 0 0	3,61	3,61	10	0 0 2		4,75	
4 0 $\bar{2}$	3,47	3,48	6	4 0 $\bar{1}$	3,84	3,83	8
2 0 2	3,46	3,47	3	4 0 0	3,63	3,63	8
1 1 $\bar{1}$	3,375	3,373	$\leqslant 2$	4 0 $\bar{2}$	3,48	3,49	14
1 1 1	3,200	3,200	$\leqslant 2$	2 0 2	3,46	3,48	8
0 0 3	3,160	3,163	3	1 1 $\bar{1}$	3,38	3,38	14
4 0 1	3,048	3,052	70	1 1 1	3,209	3,208	7
4 0 $\bar{3}$	2,907	2,906	14	0 0 3	3,168	3,169	7
6 0 $\bar{1}$	2,543	2,542	2	4 0 1	3,075	3,069	100
6 0 0	2,405	2,405	$\leqslant 2$	4 0 $\bar{3}$	2,910	2,908	34
0 0 4	2,372	2,372	7	3 1 $\bar{2}$	2,722	2,722	8
6 0 1	2,165	2,166	18	3 1 1	2,629	2,629	2
4 0 $\bar{5}$	1,972	1,972	2	2 0 $\bar{4}$	2,519	2,518	7
8 0 $\bar{2}$	1,911	1,911	$\leqslant 2$	1 1 $\bar{3}$	2,450	2,450	2
6 0 2	1,906	1,905	$\leqslant 2$	4 0 $\bar{4}$	2,377	2,380	10
8 0 0	1,804	1,804	5	0 0 4		2,377	
0 2 0		1,803		1 1 3	2,265	2,263	2
2 2 $\bar{1}$	1,743	1,746	$\leqslant 2$	6 0 1	2,177	2,178	16
8 0 $\bar{4}$		1,742		4 0 $\bar{5}$	1,973	1,973	10
4 0 $\bar{6}$	1,665	1,667	2	8 0 $\bar{2}$	1,919	1,918	4
6 0 3		1,666		6 0 2	1,915	1,915	4
2 0 $\bar{6}$		1,665		7 1 $\bar{2}$	1,868	1,867	7
5 1 3		"		7 1 $\bar{1}$		"	
0 0 6	1,580	1,582	4	8 0 0	1,815	1,814	2
4 2 $\bar{3}$	1,530	1,532	$\leqslant 2$	0 2 0	1,807	1,807	5
10 0 $\bar{2}$		1,530		2 2 $\bar{1}$	1,748	1,749	4
8 0 2	1,525	1,526	4	6 0 3	1,674	1,675	2
3 1 $\bar{6}$	1,521	1,521	2	5 1 3	1,651	1,652	2
9 1 $\bar{1}$		1,519		0 0 6	1,585	1,585	2
4 0 5	1,487	1,488	$\leqslant 2$	10 0 $\bar{2}$	1,537	1,536	4
1 1 $\bar{6}$		1,487		4 2 $\bar{3}$	1,535	1,535	4
6 0 4	1,462	1,463	$\leqslant 2$	8 0 2		"	
4 2 2		1,462		9 1 $\bar{1}$	1,527	1,526	2
9 1 $\bar{4}$		1,461		10 0 $\bar{3}$	1,523	1,523	5
10 0 0	1,442	1,443	$\leqslant 2$	5 1 $\bar{6}$	1,491	1,490	4
6 2 0		"					

TABLEAU XXXVII

$Sr_{0,17}V_2O_5$ β				$Ba_{0,17}V_2O_5$ β			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 1	9,51	9,52	15	0 0 1	9,50	9,48	10
2 0 0	7,33	7,33	90	2 0 0	7,42	7,41	100
2 0 1	5,05	5,05	3	0 0 2	4,74	4,74	24
2 0 $\bar{2}$	4,76	4,78	18	4 0 $\bar{1}$	3,92	3,92	12
0 0 2		4,76		4 0 0	3,703	3,704	4
4 0 $\bar{1}$	3,88	3,87	10	4 0 $\bar{2}$	3,546	3,549	< 2
4 0 0	3,664	3,663	5	2 0 2	3,495	3,497	4
2 0 2	3,495	3,497	7	1 1 $\bar{1}$	3,382	3,384	4
1 1 $\bar{1}$	3,381	3,382	8	2 0 $\bar{3}$	3,337	3,335	2
1 1 1	3,213	3,213	5	1 1 1	3,214	3,214	4
0 0 3	3,171	3,173	4	0 0 3	3,159	3,159	5
4 0 1	3,093	3,093	100	4 0 1	3,117	3,116	92
4 0 $\bar{3}$	2,926	2,925	14	3 1 $\bar{1}$	2,967	2,959	< 2
3 1 0	2,910	2,907	5	1 1 $\bar{2}$	2,936	2,937	13
3 1 $\bar{2}$	2,731	2,731	5	4 0 $\bar{3}$		2,935	
3 1 1	2,636	2,638	< 2	3 1 $\bar{2}$	2,739	2,738	4
6 0 $\bar{1}$	2,579	2,580	< 2	3 1 1	2,645	2,649	< 2
2 0 $\bar{4}$	2,522	2,522	3	6 0 $\bar{1}$	2,612	2,612	< 2
1 1 $\bar{3}$	2,452	2,453	< 2	6 0 $\bar{2}$	2,569	2,569	< 2
3 1 $\bar{3}$	2,388	2,391	< 2	2 0 $\bar{4}$	2,513	2,513	6
4 0 $\bar{4}$		2,389		3 1 $\bar{3}$	2,390	2,392	< 2
0 0 4	2,379	2,380	5	4 0 $\bar{4}$		2,390	
5 1 0	2,276	2,277	< 2	6 0 $\bar{3}$	2,365	2,366	4
6 0 1	2,198	2,197	14	6 0 1	2,216	2,216	20
4 0 $\bar{5}$	1,979	1,978	4	4 0 3	2,085	2,085	< 2
8 0 $\bar{2}$	1,938	1,938	< 2	4 0 $\bar{5}$	1,976	1,976	3
6 0 2	1,928	1,929	< 2	8 0 $\bar{2}$	1,960	1,961	2
7 1 $\bar{2}$		1,882		3 1 3		1,960	
7 1 $\bar{1}$	1,881	"	2	6 0 2	1,941	1,941	4
8 0 $\bar{3}$		1,878		7 1 $\bar{1}$		1,899	
5 1 2	1,875	1,875	2	7 1 $\bar{2}$	1,898	1,898	4
8 0 0	1,831	1,832	< 2	8 0 $\bar{3}$		"	
0 2 0	1,809	1,808	4	5 1 2	1,882	1,882	2
8 0 $\bar{4}$	1,761	1,760	4	8 0 0	1,852	1,852	5
3 1 $\bar{5}$		1,759		7 1 0		1,827	
3 1 4	1,685	1,686	< 2	6 0 $\bar{5}$	1,826	1,826	< 2
6 0 3		1,685		7 1 $\bar{3}$		"	
5 1 3	1,659	1,659	< 2	0 2 0	1,809	1,809	4
0 0 6	1,586	1,586	4	0 0 6	1,579	1,579	2
7 1 $\bar{5}$		1,553		9 1 $\bar{2}$	1,571	1,573	10
10 0 $\bar{2}$	1,553	1,552	3	0 2 3		1,570	
7 1 2		"					



○ Atomes en y = 0

● Atomes en y = 1/2

Projection de la structure des phases $M_xV_2O_5$ β sur le plan xOz

Fig . 29

rieur des tunnels ; c'est le cas notamment quand l'élément M inséré est le lithium, le sodium ou le cuivre.

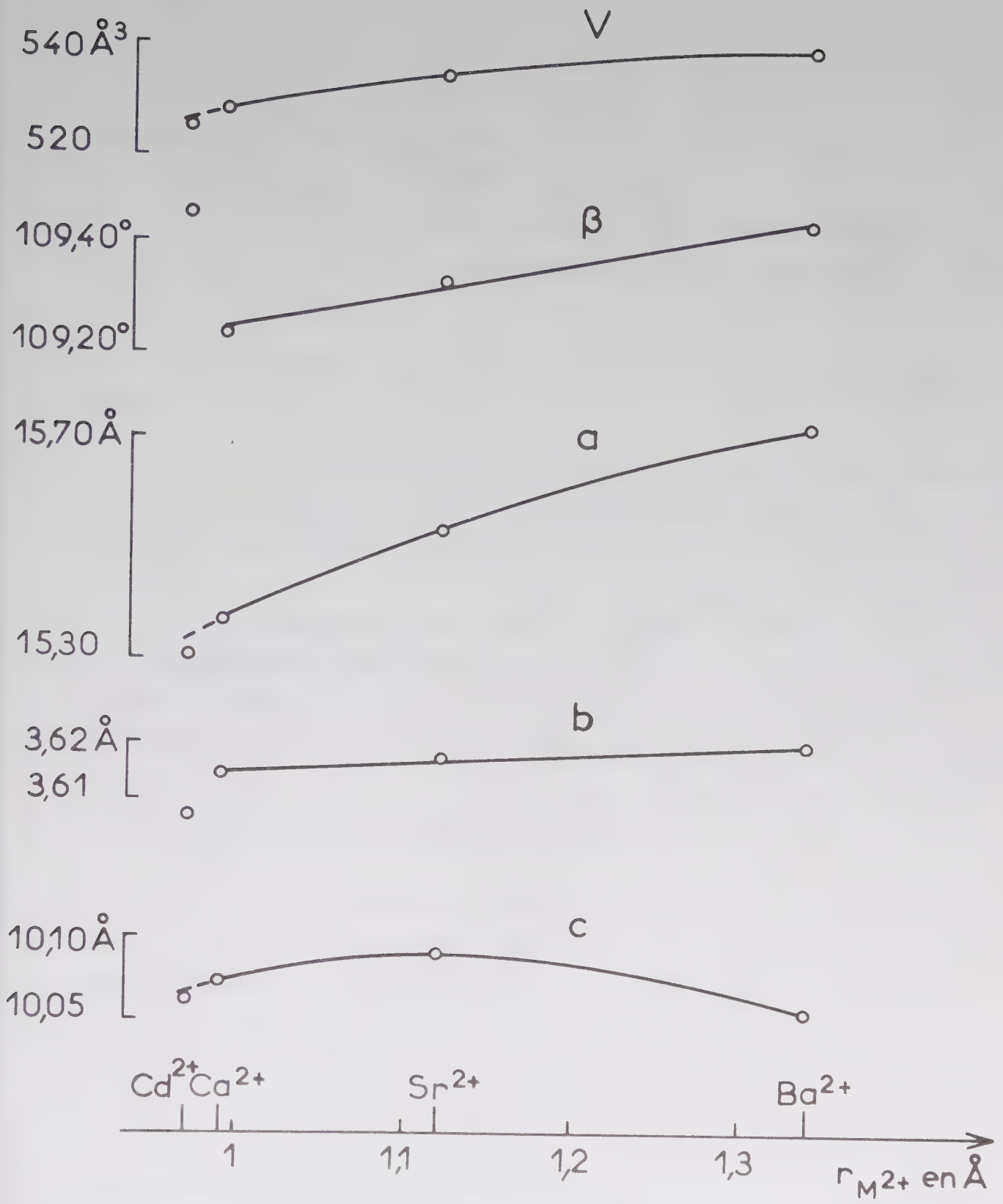
Compte tenu des positions occupées dans les tunnels, il est logique de penser que la charge et la taille de l'ion inséré jouent un rôle important, elles expliquent en particulier la valeur relativement faible de la limite supérieure d'existence de la phase $Ba_xV_2O_5\beta$ ($x = 0,18$) ; au sein de bronzes alcalino-terreux, cette valeur est d'autant plus faible que l'ion M^{2+} est plus gros.

La figure.30 donne l'évolution des paramètres des phases $M_xV_2O_5\beta$ (M = Cd, Ca, Sr, Ba) pour la composition $x = 0,17$ en fonction du rayon selon L.H. AHRENS (54) du cation M^{2+} inséré. Les paramètres b, c et l'angle β varient faiblement, alors que le paramètre a croît sensiblement quand la taille du cation M^{2+} augmente. Une évolution analogue a été observée par M. POUCHARD lors de son étude comparative des phases $Na_xV_2O_5$ et $K_xV_2O_5$ (15, 3).

3) <u>La phase $Sr_{0,50}V_2O_5\delta$</u>

Lors de l'étude du système $Sr_xV_2O_5$ à 650°C apparaît pour $0,28 < x < 0,50$ une nouvelle phase que nous avons appelé δ . Mais malgré des recuits de plusieurs jours, entre 600°C et des températures proches du point de fusion, cette phase coexiste toujours avec de faibles quantités de $Sr_2V_3O_9$ et de VO_2 (fig. 27). Dans nos conditions expérimentales aucun domaine d'homogénéité n'a pu être mis en évidence.

Cependant par fusion à 740°C d'une poudre de composition $Sr_{0,50}V_2O_5$ un monocristal a pu être isolé. C'est une aiguille de couleur bleu foncé. L'étude des diagrammes de Bragg et de Weissenberg montre que $Sr_{0,50}V_2O_5\delta$ cristallise dans le système monoclinique avec les para-



Evolution des paramètres des phases $M_x V_2 O_5$ β en fonction du rayon ionique de l'élément M inséré

Fig. 30

mètres donnés au tableau XXXVIII.

La seule condition d'existence relevée sur les clichés de Weissenberg : hkl : h + k = 2n correspond aux groupes spatiaux C2, Cm ou C2/m.

L'indexation du spectre de diffraction X est donnée au tableau XXXIX.

Une densité approchée mesurée par pycnométrie dans l'orthophtalate de diéthyle ($d_{obs.} = 3,9 \pm 0,1$) semble impliquer quatre motifs $Sr_{0,50}V_2O_5$ par maille ($d_x = 3,93$).

Ces résultats sont comparés au tableau XXXVIII à ceux de S. ANDERSSON qui a déterminé la structure cristalline de $Ag_{0,68}V_2O_5\delta$ (92), puis de A. CASALOT (93) et de J. GALY, D. LAVAUD, A. CASALOT et P. HAGENMULLER (25) qui ont précisé la structure de la phase $Cu_{0,85}V_2O_5\varepsilon$. Les paramètres a, b et c de ces trois phases sont voisins, mais l'angle β est plus important cependant dans $Cu_{0,85}V_2O_5\varepsilon$.

La figure 31 donne les structures idéalisées de $Ag_{0,68}V_2O_5\delta$ et $Cu_{0,85}V_2O_5\varepsilon$ projetées sur le plan x O z. Les atomes de vanadium occupent des octaèdres oxygénés déformés. Ces octaèdres liés par des arêtes communes constituent des feuillets de composition $(V_2O_5)_n$. Les atomes d'argent dans $Ag_{0,68}V_2O_5\delta$ s'insèrent entre les feuillets aux cotes y = 0 et y = 1/2. Dans $Cu_{0,85}V_2O_5\varepsilon$ les feuillets glissent les uns par rapport aux autres, entraînant une augmentation de l'angle β et le passage au groupe spatial Cm. Les ions Cu^+ occupent alors deux positions atomiques, en y = 0 et y = 0,211 (25).

L'angle β dans la phase $Sr_{0,50}V_2O_5\delta$ est voisin de celui observé dans $Ag_{0,68}V_2O_5\delta$. Il est donc probable que la structure de

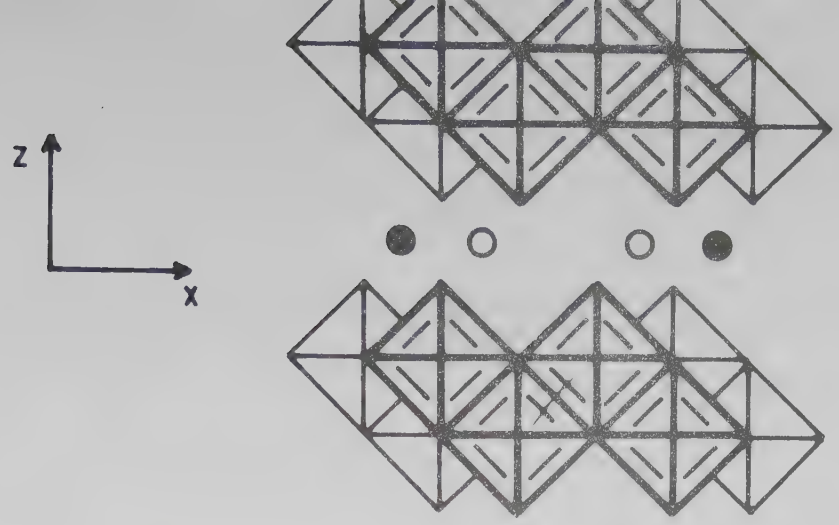
TABLEAU XXXVIII

	$Ag_{0,68}V_2O_5\delta$ (92)	$Cu_{0,85}V_2O_5\varepsilon$ (93)	$Sr_{0,50}V_2O_5\delta$
Paramètres (en Å) a	11,742	11,780	11,759 ± 0,008
b	3,667	3,691	3,695 ± 0,003
c	8,738	8,876	8,789 ± 0,005
β	90,48°	111,80°	91,83 ± 0,10°
V (Å^3)	376,2	358,3	381,7
$d_{obs.}$		4,41	3,9 ± 0,1
d_x	4,53	4,44	3,93
Z	4	4	4
Groupe spatial	C2/m	Cm	C2; Cm ou C2/m

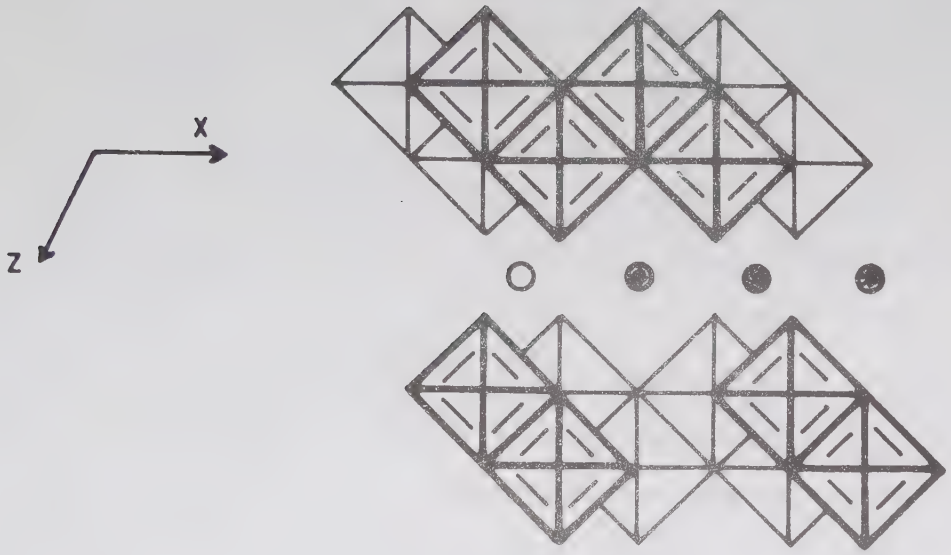
TABLEAU XXXIX

$Sr_{0,50}V_2O_5$ δ

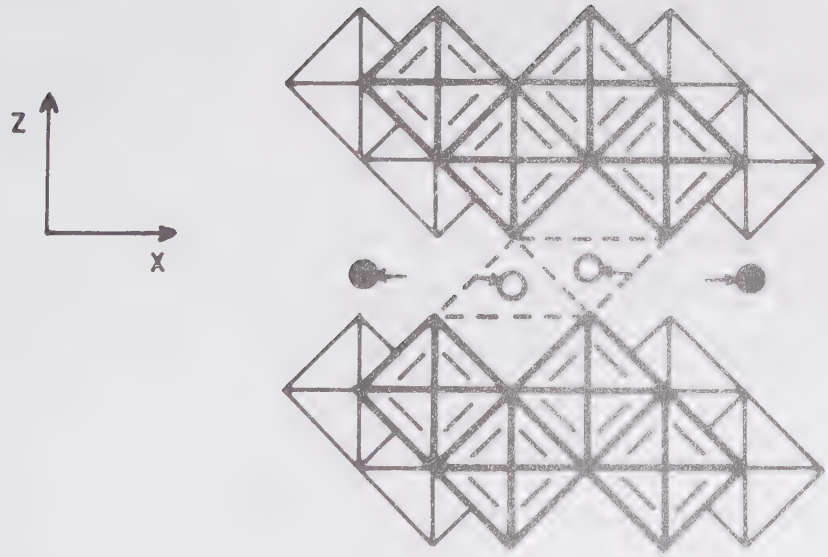
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 1	8,80	8,78	60	1 1 $\bar{4}$	1,873	1,872	2
2 0 $\bar{1}$	4,96	4,96	8	1 1 4	1,858	1,856	< 2
0 0 2	4,39	4,39	3	0 2 0	1,850	1,847	4
1 1 0	3,53	3,52	< 2	0 0 5	1,756	1,757	4
2 0 2	3,47	3,46	2	5 1 3	1,619	1,622	< 2
1 1 $\bar{1}$	3,278	3,282	12	6 0 3	1,608	1,605	< 2
0 0 3	2,929	2,928	100	1 1 5	1,568	1,566	< 2
1 1 $\bar{2}$	2,764	2,762	5	4 2 0	1,564	1,564	2
4 0 1		2,760		0 2 3		1,563	
1 1 2	2,740	2,736	5	4 0 $\bar{5}$	1,528	1,530	< 2
2 0 3	2,589	2,588	3	7 1 0		1,529	
3 1 $\bar{1}$		2,586		4 2 2	1,464	1,465	14
3 1 1	2,556	2,555	4	0 0 6		1,464	
4 0 $\bar{2}$	2,478	2,479	3	2 0 $\bar{6}$	1,432	1,431	< 2
0 0 4	2,198	2,196	25	7 1 2		"	
3 1 3	1,960	1,959	2				
6 0 0		"					



$Ag_xV_2O_5$ δ



$Cu_xV_2O_5$ ε



$Sr_xV_2O_5$ δ

Structures idéalisées des phases $Ag_xV_2O_5$ δ , $Cu_xV_2O_5$ ε et $Sr_xV_2O_5$ δ

Fig. 71

$Sr_{0,50}V_2O_5\delta$ est plus proche de celle de $Ag_{0,68}V_2O_5\delta$ que de celle de $Cu_{0,85}V_2O_5\varepsilon$.

Dans le réseau de $Ag_{0,68}V_2O_5\delta$ les ions Ag^+ occupent 68 % des sites disponibles. On peut penser que les atomes de strontium dans $Sr_{0,50}V_2O_5\delta$ occupent des sites prismatiques à base triangulaire (en pointillés sur la figure 31) ; ces sites se déduiraient de ceux de l'argent par de faibles déplacements (désignés par des flèches). Il s'en suivrait un raccourcissement de la distance Sr-Sr. Les atomes de strontium n'occuperaient ainsi que 50 % au maximum des sites disponibles. Les distances Sr-O seraient alors de l'ordre de 2,65 Å. Cette hypothèse permettrait d'expliquer pourquoi le taux d'insertion x dans la phase $Sr_{0,50}V_2O_5\delta$ ne dépasse pas x = 0,50.

4) La phase $Sr_2V_3O_9$

Dans le système ternaire $SrO-V_2O_5-VO_2$ le point représentatif de $Sr_2V_3O_9$ se situe à l'intersection des segments de droites représentant les systèmes binaires $Sr_2V_2O_7-VO_2$ et $SrV_2O_6-SrVO_3$ (fig. 27). $Sr_2V_3O_9$ correspond à un rapport atomique V^{5+}/V^{4+} égal à 2.

La phase $Sr_2V_3O_9$ a été préparée par action du pyrovanadate $Sr_2V_2O_7$ sur l'oxyde VO_2 après deux traitements thermiques de 24 heures à 900°C.

$Sr_2V_3O_9$ présente un point de fusion congruente vers 1000°C. Après fusion et refroidissement lent nous avons isolé un monocristal qui se présente sous la forme d'un petit bâtonnet de couleur brun-rouge.

Les diagrammes de Buerger ont permis de déterminer la symétrie de la maille. $Sr_2V_3O_9$ cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres :

$a = 7,556 \pm 0,006$ Å

$b = 16,27 \pm 0,01$ Å

$c = 6,945 \pm 0,006$ Å

$\beta = 119,76 \pm 0,10°$

Les conditions d'existence relevées sur les clichés de Buerger :

h k l : $h + k = 2n$

h 0 l : $l = 2n$ ($h = 2n$)

correspondent à deux groupes spatiaux possibles Cc ou C2/c.

La densité expérimentale mesurée par pycnométrie dans l'orthophtalate de diéthyle ($d_{obs.} = 4,20 \pm 0,04$) impose quatre motifs $Sr_2V_3O_9$ par maille ($d_x = 4,23$).

Le spectre de diffraction X est donné avec son indexation au tableau XL.

5) La phase $Ba_{1+y}(V_3O_8)_2$

Dans le cas où y = 1, soit pour la formulation BaV_3O_8, celle-ci s'obtient par action à 650°C du métavanadate BaV_2O_6 sur l'oxyde VO_2 dans un rapport stoechiométrique égal à 1.

La phase $Ba_{1+y}(V_3O_8)_2$ coexiste avec $Ba_{0,40}V_7O_{16}$ lors de l'établissement du système $Ba_xV_2O_5$ pour $0,39 \leqslant x \leqslant 0,42$, propriété qu'explique l'existence d'un domaine d'homogénéité. Celui-ci a effectivement été mis en évidence expérimentalement sur la droite représentant le système (1 BaO-3 V_2O_5)- Ba (fig. 28). Les échantillons ont été préparés par action à 650°C de BaV_2O_6 sur un mélange des oxydes V_2O_5 et VO_2.

C'est par analogie avec les phases $M_{1+y}(V_3O_8)_2$ mises en évidence dans les systèmes ternaires MO-V_2O_5-VO_2 pour M = Mg, Zn, Co et

TABLEAU XL

$Sr_2V_3O_9$

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 2 0	8,12	8,13	3	1 7 0	2,190	2,191	8
1 1 $\bar{1}$	5,81	5,83	3	2 6 0	2,088	2,090	6
0 2 1	4,84	4,84	2	1 3 $\bar{3}$		2,087	
1 3 0	4,183	4,180	2	2 4 1	2,080	2,080	6
0 4 0	4,066	4,068	14	3 3 0	2,027	2,028	10
1 1 1	3,537	3,544	18	3 5 $\bar{1}$	1,977	1,977	15
0 4 1	3,371	3,372	4	1 7 1	1,957	1,958	6
2 0 0	3,276	3,280	38	0 2 3	1,952	1,951	8
2 0 $\bar{2}$	3,118	3,122	100	3 5 $\bar{2}$		1,950	
2 2 0	3,037	3,042	16	1 5 2	1,897	1,897	8
0 0 2	3,012	3,015	50	4 0 $\bar{2}$	1,887	1,886	12
1 5 0	2,913	2,915	30	1 5 $\bar{3}$	1,858	1,857	12
2 2 $\bar{2}$		"		4 2 $\bar{2}$	1,837	1,837	6
1 5 $\bar{1}$	2,886	2,886	88	2 0 2	1,814	1,815	18
0 2 2	2,823	2,827	15	3 5 0		"	
2 4 $\bar{1}$	2,763	2,766	2	3 5 $\bar{3}$	1,753	1,753	25
0 6 0	2,710	2,712	8	2 6 $\bar{3}$		1,752	
2 4 0	2,552	2,553	12	1 9 0	1,742	1,743	5
2 4 $\bar{2}$	2,477	2,477	6	2 0 $\bar{4}$	1,734	1,735	5
0 6 1		2,473		4 4 $\bar{2}$	1,711	1,711	6
3 1 $\bar{1}$	2,461	2,461	2	2 2 $\bar{4}$	1,695	1,696	5
1 5 1	2,421	2,423	32	0 10 0	1,627	1,627	12
0 4 2		2,422		4 4 $\bar{3}$		1,625	
1 5 $\bar{2}$	2,371	2,373	10	1 9 1	1,618	1,618	12
2 2 1	2,318	2,320	8	3 3 $\bar{4}$		"	
1 1 $\bar{3}$	2,240	2,240	12	1 9 $\bar{2}$	1,603	1,603	5
3 3 $\bar{2}$	2,222	2,222	6	2 4 $\bar{4}$	1,596	1,596	2
2 2 $\bar{3}$	2,208	2,208	8	0 10 1	1,571	1,571	4
2 6 $\bar{1}$	2,203	2,202	12				

Ni (8, 11, 12, 94, 95) que nous l'écrivons $Ba_{1+y}(V_3O_8)_2$. A 650°C le domaine d'homogénéité correspond à $0,84 \leqslant y \leqslant 1$.

On peut considérer la phase obtenue comme un bronze oxygéné puisque le vanadium s'y trouve présent simultanément aux degrés d'oxydation +IV et +V. Pour la composition limite y = 1, soit BaV_3O_8, le rapport atomique V^{5+}/V^{4+} est égal à 2.

$Ba_{1+y}(V_3O_8)_2$ fond de manière congruente vers 860°C. La fusion suivie d'un refroidissement lent d'une poudre de composition BaV_3O_8 a permis d'obtenir des cristaux qui ont la forme de fines plaquettes noires.

L'examen des diagrammes de Laüe et de Buerger pour un monocristal montre que la phase $Ba_{1+y}(V_3O_8)_2$ cristallise dans le système monoclinique. Pour la composition BaV_3O_8 les paramètres sont les suivants :

$a = 8,191 \pm 0,005$ Å
$b = 5,554 \pm 0,004$ Å
$c = 14,877 \pm 0,008$ Å
$\beta = 107,24 \pm 0,10°$

Nous n'avons pas observé de variations sensibles des paramètres en fonction de y.

Les conditions d'existence relevées sur les diagrammes de Buerger :

h 0 l : l = 2n
0 k 0 : k = 2n

correspondent au groupe spatial $P2_1/c$.

La densité expérimentale mesurée par pycnométrie

($d_{obs.}$ = 4,22 ± 0,05) implique quatre motifs BaV_3O_8 par maille (d_x = 4,29).

L'indexation du spectre X de poudre est donnée au tableau XLI.

$Ba_{1+y}(V_3O_8)_2$ ne présente apparemment aucune analogie structurale avec les phases de même formulation signalées précédemment.

6) La phase $Ba_{0,40}V_7O_{16}$

Cette nouvelle phase coexiste lors de l'étude du système $Ba_xV_2O_5$ à 650°C avec $Ba_{0,18}V_2O_5$ β et $Ba_{1,84}(V_3O_8)_2$ pour $0,18 < x < 0,39$. Elle se situe donc dans la partie du diagramme limitée par le triangle de composition V_2O_5, VO_2 et $Ba_{0,50}V_2O_5$ (fig. 28).

Les échantillons sont préparés à 650°C par action du métavanadate BaV_2O_6 sur un mélange stoechiométrique des oxydes V_2O_5 et VO_2. La réaction est suivie d'une trempe.

Dans un premier temps nous avons délimité expérimentalement un petit domaine à l'intérieur duquel se situait cette phase ; celui-ci est limité sur les droites représentatives des systèmes binaires (BaV_8O_{21})-VO_2 et $(2\,V_2O_5 - 3\,VO_2)$-Ba par les points A, B, C et D de compositions respectives $BaV_{16}O_{37}$, $Ba_{0,8}V_{15}O_{34}$, $Ba_{0,3}V_7O_{16}$ et $Ba_{0,5}V_7O_{16}$ (fig. 28).

Après recuit à 650°C des monocristaux ont été isolés au sein de la masse cristalline pour une composition $BaV_{16}O_{37}$. L'étude radiocristallographique d'une aiguille, d'axe de croissance Oy, montre que la symétrie est orthorhombique. Les paramètres sont approximativement : a = 23,4 Å, b = 3,6 Å et c = 6,4 Å. La seule condition d'existence relevée sur les diagrammes de Weissenberg :

h k 0 : h + k = 2n

TABLEAU XLI

BaV_3O_8

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
1 0 0	7,83	7,82	80	3 1 $\bar{4}$		2,266	
1 0 $\bar{2}$	6,25	6,26	2	2 2 0	2,264	2,264	10
1 1 $\bar{1}$	4,56	4,55	3	1 1 $\bar{6}$		"	
1 1 0	4,53	4,53	6	3 0 2	2,244	2,242	25
0 1 2	4,38	4,38	8	1 2 $\bar{4}$	2,214	2,214	14
1 1 $\bar{2}$	4,156	4,156	18	0 2 4	2,186	2,188	8
2 0 $\bar{2}$	3,962	3,958	6	2 1 $\bar{6}$	2,170	2,171	6
2 0 0	3,912	3,911	70	1 0 6	2,102	2,100	2
1 0 $\bar{4}$	3,667	3,669	12	3 0 $\bar{6}$	2,087	2,088	5
1 1 $\bar{3}$	3,587	3,595	5	3 1 2	2,081	2,079	5
1 1 2	3,554	3,552	20	2 2 $\bar{4}$		2,078	
0 0 4		"		2 2 2	2,058	2,058	3
2 1 $\bar{2}$	3,221	3,223	35	4 0 $\bar{2}$	2,049	2,047	12
2 1 0	3,199	3,198	100	1 2 4	2,014	2,014	8
2 0 $\bar{4}$	3,132	3,132	20	4 0 $\bar{4}$	1,977	1,979	2
2 0 2	3,062	3,064	54	4 0 0	1,956	1,956	8
1 1 $\bar{4}$		3,062		3 1 $\bar{6}$		1,954	
0 1 4	2,992	1,992	28	3 2 $\bar{2}$	1,944	1,944	4
1 0 4	2,926	2,924	18	4 1 $\bar{2}$	1,922	1,921	10
0 2 0	2,776	2,777	36	2 2 3		1,919	
2 1 $\bar{4}$		2,728		4 1 $\bar{4}$	1,865	1,864	6
0 2 1	2,725	2,725	24	3 0 4	1,855	1,856	14
3 0 $\bar{2}$		2,723		1 0 $\bar{8}$		1,855	
2 1 2	2,687	2,683	6	3 2 $\bar{4}$	1,851	1,851	12
1 1 4	2,586	2,588	14	1 2 $\bar{6}$		1,850	
0 2 2		2,586		2 0 6		1,803	
3 1 $\bar{3}$	2,379	2,383	8	1 3 $\bar{1}$	1,804	"	2
1 2 2		2,380		0 2 6		1,802	
3 1 0	2,362	2,360	15	1 3 0		"	
2 0 $\bar{6}$		2,359					
2 0 4	2,312	2,311	3				

correspond à deux groupes spatiaux possibles, Pmmn et $P2_1mn$. Ces données sont compatibles avec le spectre de poudre obtenu.

L'examen des diffractogrammes pour divers échantillons du domaine considéré conduit finalement à retenir la composition $Ba_{0,40}V_7O_{16}$. Aucun domaine d'homogénéité n'a pu être mis en évidence sur la droite de composition $Ba_xV_7O_{16}$. En effet, pour $0,23 < x < 0,40$ $Ba_{0,40}V_7O_{16}$ est en équilibre avec $Ba_{0,18}V_2O_5\beta$ et V_6O_{13} et pour $0,40 < x < 1$ $Ba_{0,40}V_7O_{16}$ coexiste avec BaV_3O_8 et VO_2.

Les paramètres affinés par indexation du spectre de poudre, donné au tableau XLII, sont :

$a = 23,41 \pm 0,01$ Å
$b = 3,638 \pm 0,003$ Å
$c = 6,456 \pm 0,005$ Å

La densité expérimentale ($d_{obs.} = 3,99 \pm 0,04$) est en bon accord avec la densité théorique ($d_x = 4,03$) pour deux motifs $Ba_{0,40}V_7O_{16}$ par maille.

$Ba_{0,40}V_7O_{16}$ se décompose vers 690°C avec formation de $Ba_{0,18}V_2O_5\beta$, VO_2 et $Ba_{1+y}(V_3O_8)_2$.

Cette phase dont la formule développée peut s'écrire au moins formellement $Ba_{0,40}V^{5+}_{3,2}V^{4+}_{3,8}O_{16}$, peut sans doute être considérée comme un nouveau bronze oxygéné de vanadium.

7) La phase $Ba_2V_3O_9$

Cette phase, préparée par action du pyrovanadate $Ba_2V_2O_7$ sur l'oxyde VO_2 après deux traitements thermiques de 24 heures à 900°C, n'est

TABLEAU XLII

$Ba_{0,40}V_7O_{16}$

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	11,7	11,7	5	5 1 2	2,144	2,146	3
0 0 1	6,47	6,46	100	1 0 3		2,143	
1 0 1	6,24	6,22	50	2 0 3	2,116	2,166	10
4 0 0	5,87	5,85	22	9 1 0		"	
4 0 1	4,341	4,336	4	3 0 3	2,074	2,075	20
5 0 1	3,790	3,790	10	6 1 2	2,053	2,053	3
1 1 0	3,594	3,594	4	11 0 1	2,021	2,021	18
6 0 1	3,342	3,340	28	4 0 3		2,020	
3 1 0	3,299	3,297	12	12 0 0	1,951	1,951	7
0 0 2	3,229	3,228	9	6 0 3	1,884	1,884	2
1 0 2	3,200	3,198	35	10 1 1		1,883	
0 1 1	3,170	3,169	5	0 1 3	1,852	1,852	4
1 1 1	3,142	3,141	6	2 1 3	1,829	1,829	< 2
2 0 2	3,113	3,112	58	0 2 0	1,819	1,819	5
7 0 1	2,972	2,970	40	13 0 1	1,735	1,735	
8 0 0	2,928	2,927	4	8 0 3		1,734	2
4 1 1	2,788	2,787	9	2 2 1		1,732	
7 1 0	2,462	2,462	6	6 1 3	1,673	1,673	4
6 1 1		2,460		14 0 0		1,672	
0 1 2	2,426	2,415	5	12 1 1	1,659	1,661	5
9 0 1		2,413		9 0 3		1,658	
10 0 0	2,343	2,341	2	1 2 2	1,581	1,581	4
4 1 2	2,232	2,232	2	3 0 4		"	
10 0 1	2,201	2,201	2	13 1 1	1,566	1,566	2
				8 1 3		1,565	

pas isotype de son homologue du strontium $Sr_2V_3O_9$.

$Ba_2V_3O_9$ fond vers 980°C. Un monocristal prismatique de couleur rouge a pu être isolé après fusion et refroidissement lent.

Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg ont permis de préciser la symétrie de la maille. $Ba_2V_3O_9$ cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres :

$a = 8,108 \pm 0,006$ Å
$b = 5,970 \pm 0,004$ Å
$c = 17,02 \pm 0,01$ Å
$\beta = 91,96 \pm 0,10°$

La condition d'existence relevée sur les strates des diagrammes de Weissenberg relatives aux plans (h 0 l) à (h 2 l) est : hkl : h + l = 2n. Elle correspond aux groupes spatiaux B2, Bm ou B 2/m.

La densité expérimentale mesurée par pycnométrie dans l'orthophtalate de diéthyle ($d_{obs.} = 4,51 \pm 0,05$) implique quatre motifs $Ba_2V_3O_9$ par maille ($d_x = 4,61$).

Le tableau XLIII donne l'indexation du spectre X de poudre de $Ba_2V_3O_9$.

Nous n'avons pas mis en évidence de domaine d'homogénéité pour $Ba_2V_3O_9$, pas plus d'ailleurs que pour $Sr_2V_3O_9$. Ces deux phases peuvent être considérées comme des composés définis.

8) La phase Ba_xVO_2

Une nouvelle phase apparaît lors de l'étude du système $Ba_xV_2O_5$ à 650°C pour $x \geqslant 0,81$. Nous avons vu précédemment qu'aucun hypovanadate

TABLEAU XLIII

$Ba_2V_3O_9$								
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	8,53	8,50	5	1 0 $\bar{7}$	2,347	2,350	5
1 0 1	7,20	7,22	4	2 2 $\bar{2}$	2,325	2,325	18
0 1 2	4,88	4,89	12	2 0 6	2,285	2,286	< 2
1 0 $\bar{3}$	4,72	4,72	7	3 1 $\bar{3}$		2,284	
1 1 $\bar{1}$	4,65	4,65	4	3 1 3	2,231	2,232	< 2
1 1 1	4,60	4,60	8	3 0 $\bar{5}$	2,149	2,151	30
0 0 4	4,25	4,25	8	1 1 7		"	
2 0 0	4,059	4,052	8	1 2 5		2,150	
2 0 $\bar{2}$	3,705	3,707	25	2 2 4	2,074	2,074	4
1 1 $\bar{3}$		3,704		4 0 0	2,025	2,026	8
1 1 3	3,627	3,630	6	3 1 $\bar{5}$		2,024	
0 1 4	3,463	3,464	5	3 1 5	1,966	1,965	14
2 1 0	3,356	3,352	100	1 3 $\bar{1}$	1,920	1,922	3
1 0 $\bar{5}$	3,173	3,176	9	1 3 1		1,918	
1 0 5	3,097	3,099	70	4 1 0		"	
0 2 0	2,985	2,985	50	3 2 $\bar{3}$	1,904	1,904	2
2 0 $\bar{4}$		"		4 1 $\bar{2}$	1,886	1,884	< 2
1 1 $\bar{5}$	2,803	2,804	38	3 2 3	1,875	1,874	4
1 2 1	2,761	2,758	6	4 0 4	1,802	1,805	< 2
1 1 5	2,752	2,751	6	0 3 4		1,802	
3 0 $\bar{1}$	2,676	2,682	< 2	2 3 0	1,786	1,786	8
2 1 $\bar{4}$	2,668	2,670	10	2 1 8	1,772	1,773	4
2 1 4	2,597	2,597	8	1 1 $\bar{9}$	1,770	1,771	6
1 2 3	2,497	2,499	6	4 1 $\bar{4}$		1,770	
3 0 $\bar{3}$	2,473	2,471	6	3 2 $\bar{5}$	1,745	1,745	10
3 1 $\bar{1}$	2,445	2,446	< 2	2 3 2		1,743	
0 2 4		2,443		3 1 7	1,701	1,703	4
3 0 3	2,408	2,407	8	0 0 10		1,701	
2 0 $\bar{6}$	2,362	2,361	2	1 3 $\bar{5}$	1,686	1,686	10

de baryum n'avait pu être mis en évidence par réaction à l'état solide, le vanadium +IV se dismutant au moins partiellement en vanadium +V et +III ; pour toutes les compositions intermédiaires entre $BaO-3VO_2$ et VO_2, $Ba_2V_3O_9$ était en équilibre à 900°C avec VO_2 et cette nouvelle phase. Celle-ci fait donc partie du diagramme ternaire $BaO-VO_2-V_2O_3$. L'expérience montre qu'elle se situe sur la droite de composition Ba_xVO_2, c'est à dire sur la droite joignant les points représentatifs de VO_2 et du baryum (fig. 28).

Nous l'avons isolée par action à 900°C du pyrovanadate $Ba_2V_2O_7$ sur un mélange des oxydes VO_2 et V_2O_3.

Elle présente un domaine d'homogénéité très restreint pour $0,15 \leqslant x \leqslant 0,17$. Le vanadium s'y trouve aux degrés d'oxydation +IV et+III, en effet sa formule développée s'écrit formellement : $Ba_x V^{4+}_{1-2x} V^{3+}_{2x} O_2$.

L'étude des diagrammes de Bragg et de Weissenberg obtenus pour un monocristal préparé par fusion à 1150°C d'un mélange de composition $BaO-4VO_2$, révèle une symétrie quadratique. Les paramètres, affinés par indexation du spectre de poudre de la phase correspondant à $x = 0,167$, soit à la formulation BaV_6O_{12}, sont les suivants :

$a = 9,973 \pm 0,005$ Å

$c = 2,887 \pm 0,002$ Å

La condition d'existence relevée sur les diagrammes de Weissenberg : h k l : h + k + l = 2n implique un groupe quadratique centré.

La densité expérimentale pour $x = 0,167$ ($d_{obs.} = 4,85 \pm 0,05$) est en bon accord avec la densité théorique ($d_x = 4,89$) pour huit motifs $Ba_{0,167}VO_2$ par maille.

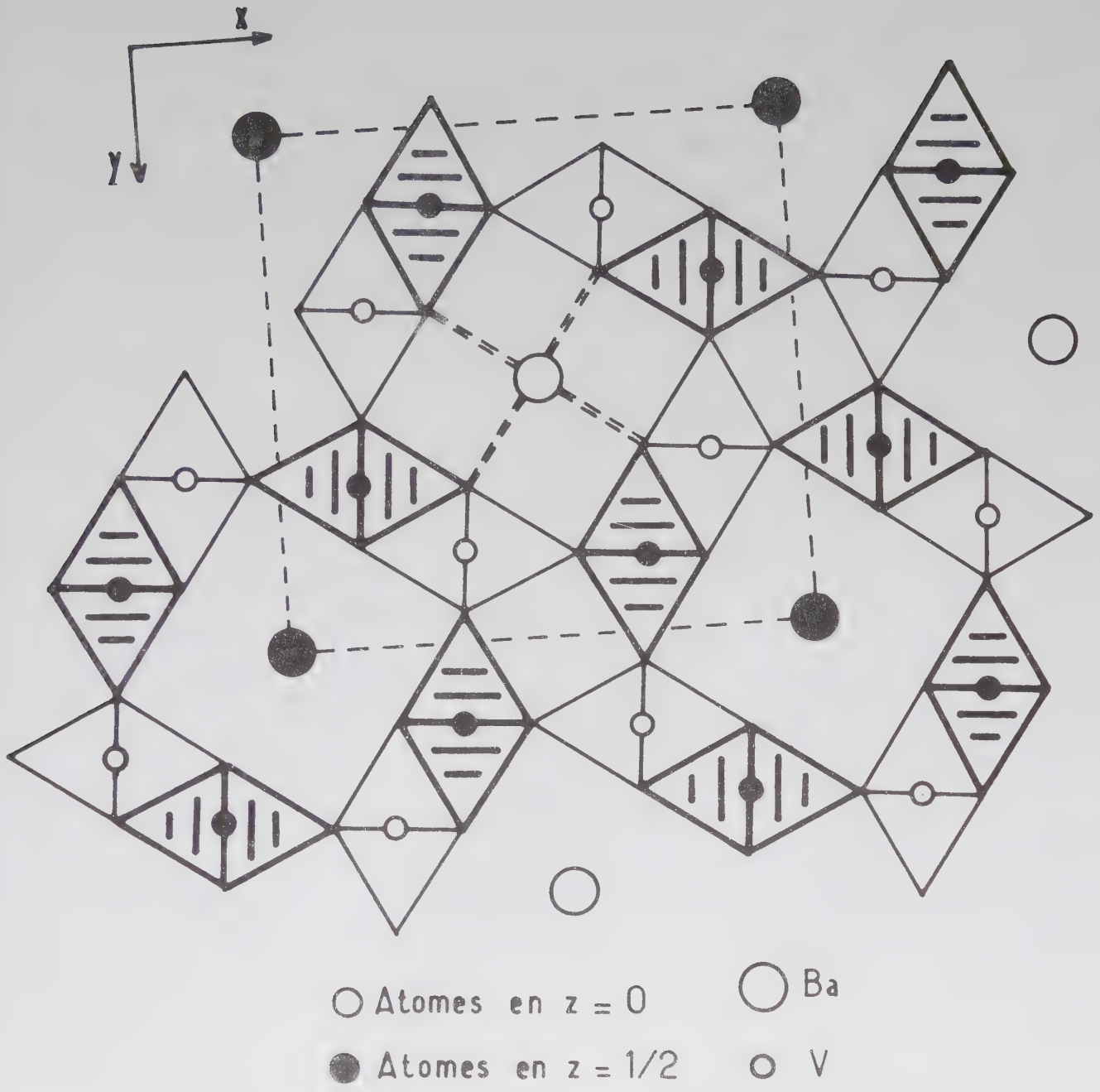
Le tableau XLIV donne les distances réticulaires de $Ba_{0,167}VO_2$ avec leurs indexations.

Ces données cristallographiques sont à rapprocher de celles qu'ont obtenues A. BYSTRÖM et A. M. BYSTRÖM pour les phases non stoechiométriques de type cryptomélane ou hollandite de formule générale $A_{2-y}B_{8-z}X_{16}$ ($A = Ba^{2+}, Pb^{2+}, K^+$; $B = Mn^{4+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}$ et $X = O^{2-}$ ou OH^-) (96), A. D. WADSLEY et S. ANDERSSON pour K_xTiO_2 ($x \simeq 0,13$) (97) puis récemment J. P. PARANT, R. OLASCUAGA, M. DEVALETTE, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER pour les phases $Na_{0,20}MnO_2$ et $K_{0,25}MnO_2$ (98). Le groupe spatial est I 4/m lorsque la symétrie est quadratique et Im ou I2/m lorsque ces phases présentent une distorsion monoclinique.

La figure 32 représente la projection idéalisée sur le plan x O y des phases de type cryptomélane. Les cations B sont au centre d'octaèdres oxygénés déformés. Ces octaèdres liés par des arêtes communes forment des chaînes en zig-zag suivant l'axe z. L'association de ces chaînes laisse apparaître des tunnels à section carrée dont l'axe est parallèle à Oz. Les cations A occupent partiellement des sites cubiques à l'intérieur de ces tunnels.

TABLEAU XLIV

Ba_xVO_2 ($x = 0, 16_7$)			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
1 1 0	7,05	7,05	2
0 2 0	4,989	4,986	10
2 2 0	3,530	3,526	35
1 3 0	3,155	3,154	100
0 1 1	2,772	2,773	6
0 4 0	2,494	2,493	5
1 2 1	2,424	2,424	35
2 4 0	2,231	2,230	30
0 3 1	2,179	2,180	25
2 3 1	1,996	1,997	10
1 5 0	1,955	1,956	10
1 4 1	1,854	1,854	22
4 4 0	1,763	1,763	10
3 5 0	1,711	1,710	8
0 6 0	1,662	1,662	25
2 6 0	1,577	1,577	2
2 5 1	1,559	1,559	22
0 0 2	1,443	1,443	4
1 6 1	1,427	1,426	3
5 5 0	1,410	1,410	3
1 7 0		"	
0 2 2	1,387	1,386	2
4 6 0	1,383	1,383	2
4 5 1	1,371	1,371	15
3 6 1	1,322	1,322	2
1 3 2	1,310	1,312	8
3 7 0		1,310	
0 4 2	1,249	1,249	2
6 6 0	1,176	1,175	4



Projection idéalisée de la structure de Ba_xVO_2 sur le plan x O y

Fig. 32

CONCLUSIONS

Le but de ce travail était d'effectuer une étude comparée de la cristallochimie du vanadium +V et +IV en caractérisant dans un premier stade les vanadates et hypovanadates de cadmium, de calcium, de strontium et de baryum. La synthèse de phases de type "bronze oxygéné de vanadium" ou de vanadylvanadates dans les systèmes ternaires $MO-V_2O_5-VO_2$ (M = Cd, Ca, Sr, Ba) en découlait tout naturellement.

Dans les systèmes binaires $MO-V_2O_5$ nous nous sommes efforcés de préciser les structures cristallines des métavanadates CdV_2O_6 et CaV_2O_6. Le métavanadate de cadmium présente deux variété allotropiques ; celle de basse température est isotype de CaV_2O_6, nous en avons déterminé la structure, celle de haute température est de type brannérite. Nous avons montré d'autre part que le passage de la structure à chaînes isolées de vanadium dans CaV_2O_6 ou $CdV_2O_6\alpha$ à la structure à feuillets de la brannérite, s'effectuait par un simple pivotement des chaînes $(V_2O_6)_n^{2n-}$, entraînant pour le vanadium le passage d'une coordinence [5] bipyramidale à base triangulaire à une coordinence [6] octaédrique. Celui-ci implique à la transition une valeur négative de $(\frac{\partial P}{\partial t})$.

L'étude des systèmes $MO-VO_2$ a permis de mettre en évidence quelques hypovanadates inédits et de préciser leurs caractères radiocristallographiques. Les hypovanadates sont caractérisés en général par une faible stabilité thermique qui se matérialise :

- dans le cas du cadmium, par une volatilisation du métal avec oxydation partielle du vanadium +IV dans $CdVO_3\alpha$ et CdV_3O_7.

- pour les éléments alcalino-terreux, par une dismutation du vanadium +IV.

Les structures cristallines de CaV_3O_7 et de CaV_4O_9 ont été dé-

terminées sur monocristal, celle de CaV_2O_5 a été suggérée par isotypie avec NaV_2O_5 α' et NaV_2O_4F. Le vanadium +IV possède une coordinence [5] de type pyramidal à base carrée. L'association de ces pyramides forme des feuillets de composition $(V_2O_5)_n^{2n-}$, $(V_3O_7)_n^{2n-}$ et $(V_4O_9)_n^{2n-}$ dont la cohésion est assurée par les atomes de calcium. Nous avons discuté également la stabilité des phases MV_3O_7 (M = Cd, Ca, Sr) en fonction de la taille du cation M.

Connaissant les structures cristallines des hypovanadates de calcium $CaVO_3$, CaV_2O_5, CaV_3O_7 et CaV_4O_9, nous avons montré qu'elles pouvaient se déduire formellement d'une structure hypothétique "$CaVO_3$" par introduction de plans de cisaillement cristallographiques, donnant naissance ainsi à une nouvelle famille de composés de formule CaV_nO_{2n+1} avec $1 \leqslant n \leqslant 4$.

Plusieurs phases de type "bronzes oxygénés de vanadium" ont été isolées lors de l'étude des systèmes ternaires $MO-V_2O_5-VO_2$ (M = Cd, Ca, Sr, Ba). Pour chacune d'entre elles nous avons précisé le domaine d'existence et les données radiocristallographiques.

- les phases $M_xV_2O_5\alpha$ et $M_xV_2O_5\beta$ existent dans les quatre systèmes étudiés, elles sont isotypes des phases homologues déjà mises en évidence dans de nombreux autres systèmes oxygénés du vanadium.

- la phase $Sr_{0,50}V_2O_5\delta$ possède une structure proche de celle de $Ag_{0,68}V_2O_5\delta$.

- deux nouveaux bronzes de vanadium ont été caractérisés dans le système relatif au baryum, $Ba_{1+y}(V_3O_8)_2$ et $Ba_{0,40}V_7O_{16}$.

Des composés définis $Sr_2V_3O_9$ et $Ba_2V_3O_9$, dans lesquels le

vanadium se trouve simultanément aux degrés d'oxydation +IV et +V, ont été synthétisés ; il s'agit de vanadylvanadates d'un type original.

Enfin une phase quadratique de type cryptomélane, de formule Ba_xVO_2, a été isolée dans le système ternaire $BaO-VO_2-V_2O_3$. C'est le premier exemple de phase cryptomélane contenant du vanadium.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. RUDORFF, G. WALTER et H. BECKER, Z. Anorg. Allg. Chem., 285 - 287 - 1956

(2) W. RUDORFF et B. REUTER, Z. Anorg. Allg. Chem., 253 - 177 - 1947

(3) M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, Mat. Res. Bull, V2 - 799 - 1967

(4) R.S. ROTH, J. Research Nat. Bur. St., 58 (2) - 75 - 1957

(5) J.C. BERNIER, P. POIX et A. MICHEL, Bull. Soc. Chim. Fr., 8 - 1724 - 1963

(6) N. MENYUCK, K. DWIGHT et D.G. WICKHAM, Phys. Rev. Letters, 4 - 119 - 1960

(7) A.D. WADSLEY, Acta Cryst., 8 - 695 - 1955

(8) A.D. WADSLEY, Acta Cryst., 10 - 261 - 1957

(9) P. HAGENMULLER et A. LESAICHERRE, C.R. Acad. Sc., 256 - 170 - 1963

(10) J. GALY et A. HARDY, Bull. Soc. Chim. Fr., 11 - 2808 - 1964

(11) A. HARDY, J. GALY, A. CASALOT et M. POUCHARD, Bull. Soc. Chim. Fr., 4 - 1056 - 1965

(12) J. GALY et A. HARDY, Acta Cryst., 19 - 432 - 1965

(13) P. HAGENMULLER, J. GALY, M. POUCHARD et A. CASALOT, Mat. Res. Bull., 1 (I) - 45 - 1966

(14) P. HAGENMULLER, J. GALY, M. POUCHARD et A. CASALOT, Mat. Res. Bull., 1 (II) - 95 - 1966

(15) M. POUCHARD, A. CASALOT, J. GALY et P. HAGENMULLER, Bull. Soc. Chim. Fr., 11 - 4343 - 1967

(16) J. GALY, A. CASALOT, J. DARRIET et P. HAGENMULLER, Bull. Soc. Chim. Fr., 1 - 227 - 1967

(17) J. GALY et M. POUCHARD, Bull. Soc. Chim. Fr., 1 - 261 - 1967

(18) J. GALY, M. POUCHARD, A. CASALOT et P. HAGENMULLER, Bull. Soc. Fr. Min. Crist., XC - 544 - 1967

(19) M. POUCHARD, A. CASALOT, G. VILLENEUVE et P. HAGENMULLER, Mat. Res. Bull., 2 - 877 - 1967

(20) J. DARRIET, R. von der MUHLL et J. GALY, Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 92 - 17 - 1969

(21) A. CASALOT et P. HAGENMULLER, J. Phys. Chem. Solids, 30 - 1341 - 1969

(22) A. CASALOT et P. HAGENMULLER, J. Inorg. Nucl. Chem., 31 - 3049 - 1969

(23) P. HAGENMULLER, "The chemistry of extended defects in non metallic solids", North Holland 91 - 1970

(24) P. HAGENMULLER, "Progress in solid state chemistry", Pergamon, Tome V, 1970

(25) J. GALY, D. LAVAUD, A. CASALOT et P. HAGENMULLER, J. Solid St. Chem., 2 - 531 - 1970

(26) A. CASALOT, D. LAVAUD, J. GALY et P. HAGENMULLER, J. Solid St. Chem., 2 - 544 - 1970

(27) J. GALY, J. DARRIET et P. HAGENMULLER, Rev. Chim. Min., 8 - 509 - 1971

(28) J. GALY, J. DARRIET, A. CASALOT et J. B. GOODENOUGH, J. Solid St. Chem., 1 - 339 - 1970

(29) J. DARRIET, J. GALY et P. HAGENMULLER, J. Solid St. Chem., 3 - 596 - 1971

(30) J. DARRIET, J. GALY et P. HAGENMULLER, J. Solid St. Chem., 3 - 604 - 1971

(31) A. CARPY et J. GALY, Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 94 - 24 - 1971

(32) A. CARPY, A. CASALOT, M. POUCHARD, J. GALY et P. HAGENMULLER, J. Solid St. Chem., 5 - 229 - 1972

(33) L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, Brevet C.N.R.S. N° 72118

(34) V.L. ZOLOTAVIN, J. Chim. Anal. URSS, 2 - 364 - 1947

(35) H. GUITER, Ann. Chim., 15 - 5 - 1941

(36) H. Von SCHWARZ, Z. Anorg. Allg. Chem., 334 - 261 - 1965

(37) P.K.L. AU et C. CALVO, Can. J. Chem., 45 - 2297 - 1967

(38) J. ANGENAULT, C.R. Acad. Sc., 264 - 435 - 1967

(39) J. ANGENAULT, Rev. Chim. Min., 7 - 651 - 1970

(40) A.H. MOROZOV, Metallurg., 13 - 12 - 1938

(41) G. TAMMAN, Z. Anorg. Allg. Chem., 149 - 68 - 1925

(42) L. BRIXNER, P. FLOURNOY et K. BABCOCK, J. Electro. Chim. Soc., 111 - 873 - 1964

(43) H. BAUER et W. BALZ, Z. Anorg. Allg. Chem., 340 (5,6) - 225 - 1965

(44) A.A. FOTIEV et V.A. MAKAROV, Sov. Phys. Cryst., 14 - 621 - 1970

(45) J.A. BAGLIO et J.N. DANN, J. Solid St. Chem., 4 - 87 - 1972

(46) A. DURIF, Acta Cryst., 12 - 420 - 1959

(47) R. KOHLMULLER et J. PERRAUD, Bull. Soc. Chim. Fr., 642 - 1964

(48) A.A. FOTIEV, V.V. MAKAROV, V.L. VOLKOV et L.L. SURAT, Russian Journ. of Inorg. Chem., 14 (1) - 144 - 1969

(49) W. FREUNDLICH, A. ERB, M. QUARTON et J. PERRAUD, C.R. Acad. Sc., 274 - 627 - 1972

(50) J.C. BOULOUX et J. GALY, Bull. Soc. Chim. Fr., 3 - 736 - 1969

(51) G. PEREZ, B. FRIT, J.C. BOULOUX et J. GALY, C.R. Acad. Sc., 270 - 952 - 1970

(52) J. C. BOULOUX, G. PEREZ et J. GALY, Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 95 - 130 - 1972

(53) International Tables of X-rays Crystallography, Kynoch Press, Vol. 1

(54) L. H. AHRENS, Geochim. et Cosmochim. Acta, 2 - 155 - 1952

(55) G. PEREZ et M. SAUX, Bull. Soc. Chim. Fr., 10 - 3478 - 1970

(56) R. RUH et A. D. WADSLEY, Acta Cryst., 21 - 974 - 1966

(57) H. G. BACHMANN, F. R. AHMED et W. H. BARNES, Z. Krist., 115 - 110- 1961

(58) J. JANDER et W. LORENZ, Z. Anorg. Allg. Chem., 248 - 105- 1941

(59) B. DARRIET et J. GALY, Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 91 - 325 - 1968

(60) B. DARRIET, Thèse Doctorat ès Sciences Physiques, Université de Bordeaux I, 1972

(61) D. LAVAUD et J. GALY, Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 95 - 134 - 1972

(62) J. ANGENAULT et A. RIMSKY, C. R. Acad. Sc., 267 - 227 - 1968

(63) J. ANGENAULT et A. RIMSKY, C. R. Acad. Sc., 266 - 978 - 1968

(64) M. POUCHARD, J. GALY, L. RABARDEL et P. HAGENMULLER, C. R. Acad. Sc., 264 - 1943 - 1967

(65) M. POUCHARD, A. CASALOT, L. RABARDEL et P. HAGENMULLER, Bull. Soc. Chim. Fr., 7 - 2742 - 1968

(66) V. B. REUTER et K. MULLER, Z. Anorg. Allg. Chem., 368 - 174 - 1969

(67) J. DEDUIT, Ann. Chem., 6 - 163 - 1961

(68) B. L. CHAMBERLAND et P. S. DANIELSON, J. Solid St. Chem., 3 - 243 - 1971

(69) A. FELTZ et S. SCHMALFUSS, Kristall. and Techknick, 6 (3) - 367 - 1971

(70) S. GELLER, J. Chem. Phys., 24 - 1236 - 1956

(71) S. GELLER et E. A. WOOD, Acta Cryst., 9 - 563 - 1956

(72) J. GALY, A. CASALOT, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, C.R. Acad. Sc., 262 - 1065 - 1966

(73) U. SPITSBERGEN et P.W.J. JANSEN, J. Phys. Chem., 66 - 2273 - 1962

(74) J.C. BOULOUX et J. GALY, Acta Cryst., B29 - 269 - 1973

(75) W.H. Mc MASTER, N. KERR DEL GRANDE, J.H. MALLET et J.H. HUBBEL, National Bureau of Standards, Compilation of X-ray Cross Sections U.C.R.L. - 50174 Sec. II Rev. I

(76) W.R. BUSING, K.O. MARTIN et M.A. LEVY, ORFLS Report ORNL - TM - 305 Oak-Ridge National Laboratory, Oak-Ridge, Tennessee 1962

(77) E.R. HOWELLS, D.C. PHILIPPS et D. ROGERS, Acta Cryst., 3 - 210 - 1950

(78) A. KUTOGLU et S. SCHULIEN, Naturwissenschaften, 59 (1) - 36 - 1972

(79) J.C. BOULOUX et J. GALY, Acta Cryst., B29 - 1335 - 1973

(80) C.H. KELSEY et W.H. BARNES, Can. Mineralogist., 6 - 697 - 1961

(81) H.T. EVANS et M.E. MROSE, Acta Cryst., 11 - 56 - 1958

(82) J.M. LONGO et R.J. ARNOTT, J. Solid St. Chem., 1 - 394 - 1970

(83) G. MEUNIER, J. DARRIET et J. GALY, J. Solid St. Chem., 5 -314 - 1972

(84) S. ANDERSSON et A.D. WADSLEY, Acta Chem. Scand., 15 - 663 - 1961

(85) S.QUEZEL-AMBRUNAZ, F. BERTAUD et G. BUISSON, C.R. Acad. Sc., 258 - 3025 - 1964

(86) B.M. GATEHOUSE et D.J. LLOYD, J. Solid St. Chem., 2 - 410 - 1970

(87) A.A. FOTIEV et V.L. VOLKOV, J. Neorgan. Mareriali, 3 - 1287 - 1967

(88) V.L. VOLKOV et A.A. FOTIEV, J. Neorgan. Materiali, 5 - 185 - 1969

(89) F. AEBI, Helv. Chem. Acta, 31 - 8 - 1948

(90) J. TUDO et G. TRIDOT, C.R. Acad. Sc., 261 - 2911 - 1965

(91) S. ANDERSSON, J. GALY et K.A. WILHELMI, Acta Chem. Scand., 24 - 1473 - 1970

(92) S. ANDERSSON, Acta Chem. Scand, 19 - 1371 - 1965

(93) A. CASALOT, Thèse Doctorat ès Sciences Physiques, Université de Bordeaux , 1968

(94) M. SAUX et J. GALY, C.R. Acad. Sc., 276 - 81 - 1973

(95) D.J. LLOYD et J. GALY, Crystal St. Comm., (en cours de parution)

(96) A. BYSTRÖM et A.M. BYSTRÖM, Acta Cryst., 3 - 146 - 1950

(97) A.D. WADSLEY et S. ANDERSSON, Nature, 192 - 552 - 1961

(98) J.P. PARANT, R. OLASCUAGA, M. DEVALETTE, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER, J. Solid St. Chem., 3 - 1 - 1971

Vu et approuvé,
TALENCE, le

Pour le Président de l'Université
de Bordeaux I.